

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**UTILIZACIÓN DE DISOLVENTES EUTÉCTICOS
EN RESIDUO DE PIEL PLATEADA DE CAFÉ
PARA SU VALORIZACIÓN**

**(Use of Deep Eutectic Solvents in coffee
silverskin residue for its valorization)**

Para acceder al Título de
Graduado en Ingeniería Química

Autor: Nuria Siñeriz Niembro

TÍTULO	Utilización de disolventes eutécticos en residuo de piel plateada de café para su valorización		
AUTOR	Nuria Siñeriz Niembro		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy/Carlos Leonel Burgos Arcos		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	21/06/2021

PLABRAS CLAVE

Café, piel plateada, disolventes eutécticos, lignina, celulosa, holocelulosa.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El café es uno de los productos primarios más valiosos del comercio mundial debido al alto consumo de esta bebida. Es la segunda bebida más popular en todo el mundo y el segundo producto básico más grande en la bolsa de valores después del petróleo. La piel plateada del café o Coffee Silverskin (CS) y los posos de café usados (SCG) son los principales residuos de la industria cafetera en Europa. Cada año se envían seis millones de toneladas de posos de café a los vertederos y más de 200.000 toneladas de CS como residuo. La composición química de CS y SCG, a base de celulosa, hemicelulosa, lignina y proteína, abre posibilidades de aplicación de estos residuos en la producción de diferentes compuestos de valor añadido.

Tradicionalmente, el tratamiento de residuos lignocelulósicos en general y de residuos de café en particular, se ha llevado a cabo según tres formas: extracción, hidrólisis o un proceso en serie de ambas. El tratamiento de biomasa lignocelulósica con Disolventes Eutécticos (DES) es una tecnología novedosa respecto a los tratamientos presentados anteriormente y es también más respetuoso con el medio ambiente. Los DES exhiben propiedades fisicoquímicas cercanas a las de los líquidos iónicos, incluida la solubilidad de la lignina, pero lo hacen a menores condiciones de temperatura y presión. Además, los DES son mucho más fácilmente reutilizados, muchos de ellos se obtienen a través de otros residuos o procesos naturales y son más baratos que los líquidos iónicos.

En este trabajo fin de grado se ha estudiado el proceso de tratamiento de residuos de piel plateada del café (obtenidos de una empresa de Santander) para su posterior valorización mediante DES, principalmente por su contenido en celulosa. Para ello, se ha estudiado (i) la caracterización química de los residuos, (ii) el tratamiento con dos mezclas de líquidos eutécticos profundos (cloruro de colina con ácido oxálico y cloruro de colina con ácido láctico), (iii) el efecto de dos variables de operación (tiempo y temperatura) en sendas mezclas de DES, y (iv) se han comparado los resultados obtenidos de deslignificación y eliminación de hemicelulosa con otras referencias bibliográficas que tratan biomasa lignocelulósica con mezclas DES. Dado que existen muy pocas referencias de tratamiento de CS con DES, se amplió la búsqueda a otros residuos de biomasa lignocelulósica. Este trabajo se enmarca en el proyecto europeo CELISE de la convocatoria MSCA-RISE 2020 cuya coordinación corresponde al grupo de investigación GER (www.geruc.es) de la Universidad de Cantabria que ha supervisado la elaboración del mismo. Dentro de los objetivos del proyecto CELISE se encuentra la búsqueda de opciones sostenibles de biorrefinería para obtener productos basados en celulosa en zonas rurales y vulnerables y en pequeñas empresas. Este trabajo forma parte de esta búsqueda para pequeñas empresas de procesado de café en Europa.

RESULTADOS

La composición química del CS analizado fue: celulosa (17,59 %), hemicelulosa (28,15 %) y lignina (33,01 %). También tiene una parte de proteínas, grasas, cenizas, etc.

De los resultados obtenidos con las dos mezclas de DES y a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento se destaca que todas las variables son importantes en función de las variables de salida que se desean, ya sea la deslignificación, la separación de hemicelulosas o la obtención de mayor cantidad de celulosa. Los mejores resultados obtenidos para los tratamientos con DES fueron $45,00 \pm 1,83$ % de deslignificación y $69,80 \pm 2,56$ % de eliminación de hemicelulosa para los experimentos realizados con una mezcla DES de cloruro de colina y ácido oxálico durante un tiempo de 5 horas a una temperatura de 120 y 60 °C respectivamente.

Los resultados obtenidos de deslignificación y reducción de hemicelulosa entran dentro del rango de resultados obtenidos por otros autores y otras biomasas, pudiéndose utilizar este tipo de tratamientos para poder valorizar estos productos en biorrefinerías en Europa. Se observaron decrementos de lignina que varían entre un 29,67 % y 57,74 %; y decrementos de hemicelulosa entre 45,69 y 100,0 %. El tratamiento planteado en este trabajo consiguió una deslignificación del 36,81 % y de eliminación de hemicelulosa del 69,80 % los cuales entran dentro de los rangos encontrados en bibliografía para otras fuentes biomásicas. Además, cabe destacar que solo existen unas pocas referencias bibliográficas del uso de líquidos eutécticos profundos para la piel plateada del café.

CONCLUSIONES

La mezcla DES que consigue un porcentaje de decrecimiento mayor de lignina y hemicelulosa es con ácido oxálico para casi todos los experimentos realizados, por tanto, se puede concluir que este DES tiene más capacidad como disolvente que la mezcla de cloruro de colina y ácido láctico. Las mejores condiciones de operación han sido utilizar una temperatura de 120 °C y un tiempo de residencia de 5 horas. Se ha podido concluir también que no existe una variable que influya de manera clara en la deslignificación, sino que hay que variar la temperatura y el tiempo de forma conjunta. Sin embargo, para la eliminación de la hemicelulosa, la temperatura es el parámetro que más influye en los resultados siendo estos mejores a 120 °C que a 60 °C.

Los DES son una opción más limpia que los pretratamientos convencionales y consiguen una tasa de deslignificación y eliminación de la hemicelulosa muy altos lo que da la oportunidad de tratar residuos que antes iban directamente a los vertederos, y poder valorizar los mismos en diferentes productos a través de pequeñas biorrefinerías en Europa. Además, se ha demostrado la viabilidad del uso de DES en residuos de café y que su eficacia además es comparable al encontrado en otras fuentes biomásicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Arce, Carlos, Tamara Llano, Sara González, and Alberto Coz. 2020. "Use of Green Solvents as Pre-Treatment of Dissolving Pulp to Decrease CS₂ Consumption from Viscose Production." *Cellulose* 27(17): 10313–25. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>.
- Barbero-López, Aitor et al. 2020. "Revalorization of Coffee Silverskin as a Potential Feedstock for Antifungal Chemicals in Wood Preservation." *International Biodeterioration and Biodegradation* 152(January): 105011. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105011>.
- Procentese, Alessandra, and Lars Rehmann. 2018. "Fermentable Sugar Production from a Coffee Processing By-Product after Deep Eutectic Solvent Pretreatment." *Bioresource Technology Reports* 4(October): 174–80. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.10.012>.

TÍTULO	Use of Deep Eutectic Solvents in coffee silverskin residue for its valorization		
AUTOR	Nuria Siñeriz Niembro		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy/Carlos Leonel Burgos Arcos		
TITULACIÓN	<i>Degree in Chemical Engineering</i>	FECHA	21/06/2021

KEYWORDS

Coffee, coffee silverskin, deep eutectic solvents, lignin, cellulose, hemicellulose.

SCOPE

Coffee is one of the most valuable commodities in world trade due to the high consumption of this drink. It is the second most popular beverage worldwide and the second-largest commodity on the stock market after oil. The silver skin of coffee or Coffee Silverskin (CS) and used coffee grounds (SCG) are the main residues of the coffee industry in Europe. Every year six million tons of coffee grounds are sent to landfills and more than 200,000 tons of CS as waste. The chemical composition of CS and SCG, based on cellulose, hemicellulose, lignin, and protein, opens up possibilities for the application of these residues in the production of different value-added compounds.

Traditionally, the treatment of lignocellulosic residues in general and coffee residues, in particular, has been carried out in three ways: extraction, hydrolysis, or a series process of both. The treatment of lignocellulosic biomass with Eutectic Solvents (DES) is a new technology regarding the treatments presented previously and is also more respectful with the environment. DES exhibit physicochemical properties close to those of ionic liquids, including the solubility of lignin, but they do so at lower temperature and pressure conditions. In addition, DES are much more easily to reuse, many of them are obtained through other waste or natural processes and are cheaper than ionic liquids.

In this final degree project, the process of treating silver skin waste from coffee (obtained from a Santander company) has been studied for its subsequent recovery through DES, mainly due to its cellulose content. For this, we have studied (i) the chemical characterization of the waste, (ii) the treatment with two mixtures of deep eutectic liquids (choline chloride with oxalic acid and choline chloride with lactic acid), (iii) the effect of two operation variables (time and temperature) in both DES mixtures, and (iv) the results obtained from delignification and elimination of hemicellulose have been compared with the literature that treats lignocellulosic biomass with DES mixtures. Since there are very few references of CS treatment with DES, the search was extended to other lignocellulosic biomass residues. This work is part of the CELISE European project of the MSCA-RISE 2020 call, coordinated by the GER research group (<http://www.geruc.es>) of the University of Cantabria, which has supervised its preparation. Among the objectives of the CELISE project is the search for sustainable biorefinery options to obtain cellulose-based products in rural and vulnerable areas and small companies. This job is part of this search for small coffee processing companies in Europe.

RESULTS

The chemical composition of the CS analyzed was: cellulose (17.59%), hemicellulose (28.15%), and lignin (33.01%). It also has a part of proteins, fats, ashes, etc.

From the results obtained with the two DES mixtures and at different temperatures and treatment times, it is highlighted that all the variables are important depending on the desired output variables, be it delignification, separation of hemicelluloses, or obtaining a greater amount of cellulose. The best results obtained for the DES treatments were 45.00 ± 1.83 % delignification and 69.80 ± 2.56 % elimination of hemicellulose for the experiments carried out with a mixture of choline chloride and oxalic acid for a time 5 hours at a temperature of 120 and 60 °C respectively.

The results obtained from delignification and reduction of hemicellulose fall within the range of results obtained by other authors and other biomasses, and this type of treatment can be used to value these products in biorefineries in Europe. Decreases in lignin were observed, varying between 29.67 % and 57.74 %; and decreases in hemicellulose between 45.69 and 100.0 %. The treatment proposed in this work achieved a delignification of 36.81% and elimination of hemicellulose of 69.80 %, which fall within the ranges found in the bibliography for other biomass sources. Furthermore, it should be noted that there are only a few bibliographic references to the use of deep eutectic liquids for the silver skin of coffee.

CONCLUSIONS

The DES mixture that achieves a greater percentage of decrease of lignin and hemicellulose is with oxalic acid for almost all the experiments carried out, therefore, it can be concluded that this DES has more capacity as a solvent than the mixture of choline chloride and lactic acid. The best-operating conditions have been to use a temperature of 120 °C and a residence time of 5 hours. It has also been possible to conclude that no variable clearly influences more in delignification, but rather that temperature and time must be varied together. However, for the elimination of hemicellulose, the temperature is the parameter that most influences the results, these being better at 120 °C than at 60 °C.

DES are a cleaner option than conventional pretreatments and achieve a very high delignification and elimination rate of hemicellulose, which gives the opportunity to treat waste that previously went directly to landfills, and to be able to value them in different products through small biorefineries in Europe. In addition, the viability of the use of DES in coffee residues has been demonstrated and that its efficacy is also comparable to that found in other biomass sources.

REFERENCES

- Arce, Carlos, Tamara Llano, Sara González, and Alberto Coz. 2020. "Use of Green Solvents as Pre-Treatment of Dissolving Pulp to Decrease CS₂ Consumption from Viscose Production." *Cellulose* 27(17): 10313–25. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>.
- Barbero-López, Aitor et al. 2020. "Revalorization of Coffee Silverskin as a Potential Feedstock for Antifungal Chemicals in Wood Preservation." *International Biodeterioration and Biodegradation* 152(January): 105011. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105011>.
- Procentese, Alessandra, and Lars Rehmann. 2018. "Fermentable Sugar Production from a Coffee Processing By-Product after Deep Eutectic Solvent Pretreatment." *Bioresource Technology Reports* 4(October): 174–80. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.10.012>.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Producción y consumo de café	1
1.2. Residuos de café, composición y aplicaciones.....	3
1.3. Tecnologías de tratamiento de residuos de café	7
1.4. Disolventes eutécticos como tratamiento novedoso de biomasa lignocelulósica	8
2. OBJETIVOS	10
3. METODOLOGÍA	11
3.1. Materiales	11
3.2. Preparación de los disolventes eutécticos	13
3.3. Tratamiento por DES y acondicionamiento de la muestra	14
3.4. Procedimientos de análisis de piel plateada de café	16
3.4.1. Holocelulosa.....	16
3.4.2. Celulosa Seifert	17
3.4.3. Lignina	18
3.5. Diseño factorial de experimentos.....	19
3.6. Metodología de búsqueda bibliográfica	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1. Caracterización de CS.....	22
4.2. Tratamiento con DES: efecto de la temperatura	23
4.3. Tratamiento con DES: efecto del tiempo de residencia	25
4.4. Tratamiento con DES: Análisis conjunto	27
4.5. Tratamiento con DES en otras fuentes biomásicas y análisis comparativo..	29
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	38

Índice de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados.....	12
Tabla 2. Variables del proceso.....	19
Tabla 3. Número de experimentos y condiciones	20
Tabla 4. Otros componentes de CS.	22
Tabla 5. Concentraciones de los monosacáridos de una muestra de 0,35 g (Bárcena Gato 2019).....	23
Tabla 6. Porcentajes de crecimiento o decrecimiento de las variables de salida	28
Tabla 7. Resultados bibliografía.....	33

Índice de Figuras

Figura 1. Producción de café en Europa.....	2
<i>Figura 2. Cantidad de café producida por los mayores productores europeos.....</i>	<i>2</i>
Figura 3. Esquema del corte longitudinal del fruto del café (Barbero-López et al. 2020).	3
<i>Figura 4. Esquema de la producción de pellets y biodiésel de los posos de café.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 5. Posibles aplicaciones para las fracciones de celulosa (Mussatto, Machado, et al. 2011).</i>	<i>5</i>
Figura 6. Posibles aplicaciones para las fracciones de hemicelulosa (Mussatto, Machado, et al. 2011).	6
Figura 7. Modelo estructural de la lignina de una biomasa (Marcelo et al. 2013).	6
Figura 8. Combinación de HBAs y HBDs utilizadas en la preparación de DES (L. Li et al. 2021).	9
Figura 9. Esquema de la metodología experimental.....	11
Figura 10. Preparación DES ChCl:LA (izqda.) y ChCl:OxA (dcha.)	14
Figura 11. CS sin moler (izqda.) y molido (dcha.)	15
Figura 12. Tratamiento de CS con DES ChCl:LA en placas calefactoras.	15
Figura 13. Análisis de holocelulosa en baño de aceite.	17
Figura 14. Análisis de celulosa Seifert	18
Figura 15. Filtros con lignina.....	19
Figura 16. Composición de CS (%)	22
<i>Figura 17. Análisis de lignina (temperatura)</i>	<i>24</i>
Figura 18. Análisis de holocelulosa (temperatura).....	24
Figura 19. Análisis de celulosa (temperatura).....	25
Figura 20. Análisis de lignina (tiempo)	26
Figura 21. Análisis de holocelulosa (tiempo).....	26
Figura 22. Análisis de celulosa (tiempo).....	27
Figura 23. Comparativa decrementos de lignina en distintos estudios de CS.	34
Figura 24. Comparativa decrementos de hemicelulosa en distintos estudios de CS. ...	35
Figura 25. Comparativa decrementos de lignina en distintas biomásas.....	36
Figura 26. Comparativa decrementos de hemicelulosa en distintas biomásas.	37

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Producción y consumo de café

El café es uno de los productos primarios más valiosos del comercio mundial debido al alto consumo de esta bebida; Después del agua, es la segunda bebida más popular en todo el mundo y el segundo producto básico más grande en la bolsa de valores después del petróleo (San Martin et al. 2021).

Los países de la Unión Europea son los consumidores de café más importantes del mundo con alrededor de 2,52 millones de toneladas anuales. En promedio, un europeo bebe algo más de 5 kg de café al año. Además, en 2018, Europa representó el 33 % del consumo mundial de café. (Eurostat, 2020).

Además, Europa es el continente que más café importa. En 2019, la Unión Europea importó 3 millones de toneladas de café del extranjero, un 14 % más que hace 10 años. Los países desde donde más se importó fueron Brasil (932,000 toneladas, o el 31 % del total) y Vietnam (673.000 toneladas, 22 %) (Eurostat, 2020).

En 2019, se produjeron más de 1,8 millones de toneladas de café en la UE, un 3 % más que hace 10 años. La producción de café de la UE ascendía a unos 10.000 millones de euros y equivalía a unos 4,1 kilogramos por habitante en 2019. Como se puede ver en la *figura 1*, entre los Estados miembros de la UE, Alemania produjo la mayor cantidad de café tostado en 2019 (57.000 toneladas, o el 31 % de la producción total de la UE), seguida de Italia (508,000 toneladas, 27 %), España (143.000 toneladas, 8 %), los Países Bajos (136.000 toneladas, 7 %), Francia (133.000 toneladas, 7 %) y Suecia (91.000 toneladas, 5 %). En 2019, estos seis Estados miembros de la UE produjeron el 86 % de la producción total de café tostado de la UE. (Eurostat, 2020).

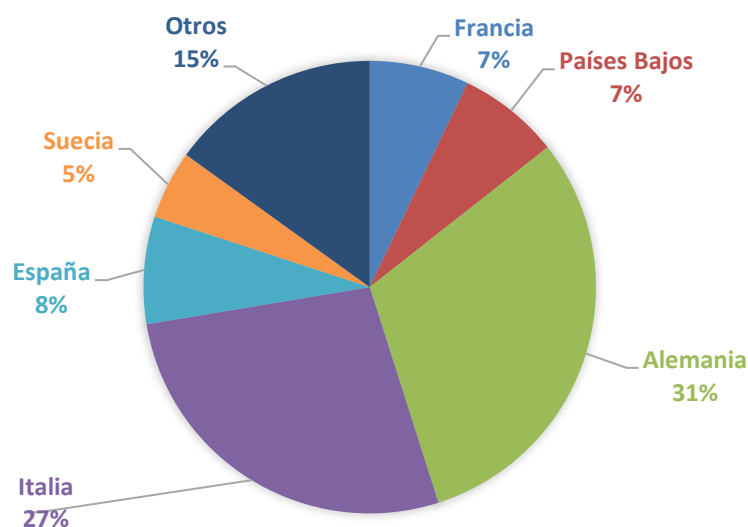


Figura 1. Producción de café en Europa.

En comparación, el café descafeinado es prácticamente irrelevante en la producción europea de café. El café sin descafeinar abarca un 95,1 % de la producción en Europa como se puede observar en la *figura 2*.

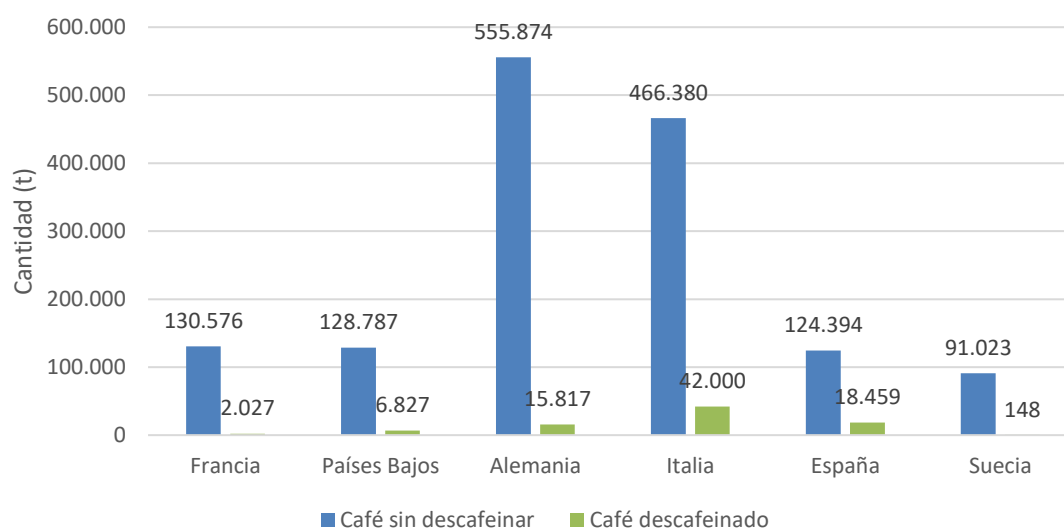


Figura 2. Cantidad de café producida por los mayores productores europeos.

Respecto a las cifras en España, en 2019 se produjo un aumento de compra de café e infusiones para consumo dentro de los hogares en comparación con el año 2018 del 1,9

%. El impacto económico es mayor, ya que la categoría crece un 4,2 %, como consecuencia de la variación del precio medio.

La categoría alcanza el 1,8 % del gasto total realizado en alimentación y bebidas para el hogar. El gasto medio realizado por cada individuo ascendió a 27,12 € anuales, una cantidad un 3,1 % superior al año 2018. El consumo per cápita realizado por cada individuo durante el año 2019 de cafés e infusiones fue de 1,74 kilos por persona y año (Ministerio de Agricultura., 2019).

1.2. Residuos de café, composición y aplicaciones

La piel plateada del café o *Coffee Silverskin* (CS) y los posos de café usados (SCG) los principales residuos de la industria cafetera en Europa dado que son los consumidores de café y no los recolectores los que los producen. La CS es un tejido de granos de café obtenido como subproducto del proceso de tostado. Es un residuo con alta concentración de fibra dietética soluble (86 % del total de fibra dietética) y alta capacidad antioxidante, probablemente debido a la concentración de compuestos fenólicos en los granos de café, así como a la presencia de otros compuestos formados por la reacción de Maillard durante el proceso de tostado, como las melanoidinas (Borrelli et al. 2004). En la *figura 3* se representa un esquema del fruto del café con sus partes (Barbero-López et al. 2020). Por cada kg de café tostado se recuperan unos 20 g de CS. Más de 10 millones de toneladas de café se tostaron en 2018 en todo el mundo (International Coffee Organization 2019), lo que arrojó más de 200.000 toneladas de CS como residuo (Barbero-López et al. 2020).

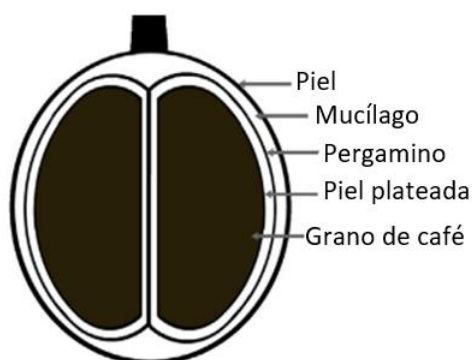


Figura 3. Esquema del corte longitudinal del fruto del café (Barbero-López et al. 2020).

Los SCG es el residuo insoluble que queda después de que los granos de café se deshidratan, muelen y elaboran. Por cada kilogramo de café consumido, se generan 2 kilogramos de SCG húmedo (San Martin et al. 2021). Cuando los posos de café se descomponen, liberan metano. El metano es el segundo gas de efecto invernadero más abundante y tiene un potencial de calentamiento global hasta 86 veces mayor que el del CO₂. Aún más preocupante, cada año se envían seis millones de toneladas de posos de café a los vertederos (S.I. Mussatto et al. 2011). La gestión de los subproductos del café en los vertederos europeos tiene un impacto estimado de 650 millones de kg CO₂eq/año considerando una huella de carbono de 0,26 kg CO₂eq/kg de SCG (San Martin et al. 2021). Los desechos de café constituyen una fuente de contaminación y un grave problema ambiental, especialmente debido a su riqueza en compuestos fitotóxicos y/o anti-nutrientes como cafeína, taninos y polifenoles que pueden limitar su uso directo en aplicaciones de suelo o piensos (Costa et al. 2018). Es importante desarrollar e implementar procesos para la valorización y consiguiente aprovechamiento de los residuos, como los que se exponen en la *figura 4*. Como se observa en esa figura, existe la posibilidad de obtener productos con capacidad energética a través de procesos de extracción para los residuos de SCG.

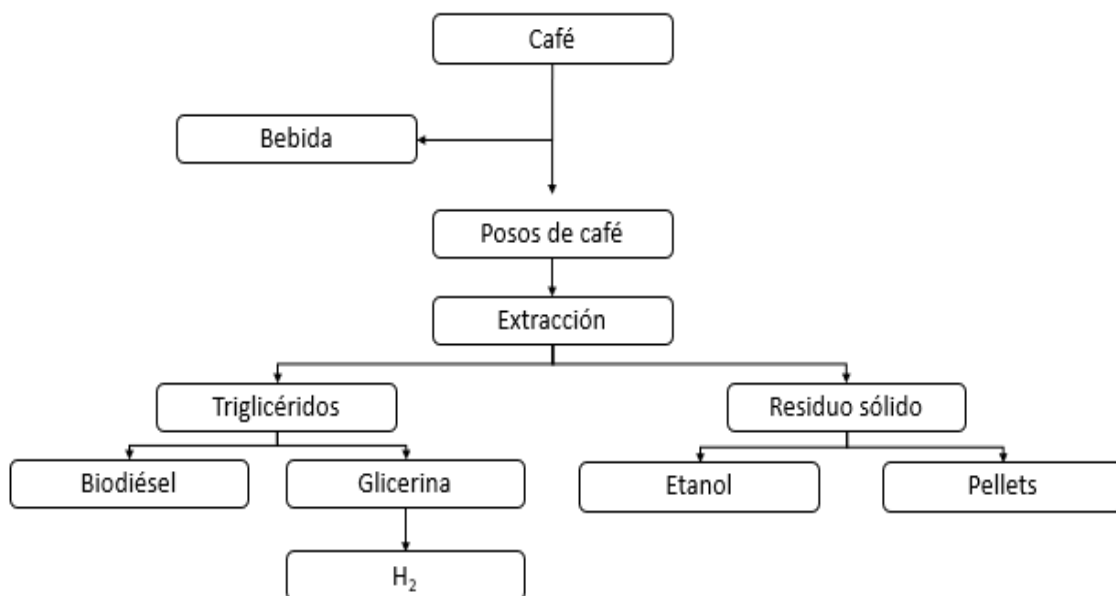


Figura 4. Esquema de la producción de pellets y biodiésel de los posos de café.

La composición química de CS y SCG, a base de celulosa, hemicelulosa, lignina y proteína, abre posibilidades de aplicación de estos residuos en la producción de diferentes compuestos de valor añadido. La **celulosa** es un homopolímero lineal de unidades de glucosa repetidas ampliamente utilizado para la producción de pulpa y papel con enormes aplicaciones, desde papel, cartón hasta aplicaciones textiles, entre otras. Además de esta aplicación potencial, la celulosa se puede convertir en disacáridos (celobiosa) o en monosacáridos (glucosa) mediante diferentes procesos de tratamiento utilizando ácidos o enzimas como catalizadores (S.I. Mussatto et al. 2011). Así, la conversión de celulosa en glucosa es el primer paso en la utilización química a gran escala de la celulosa, ya que este azúcar puede convertirse posteriormente en varios productos de interés como el etanol, el butanol, hidrógeno, ácidos orgánicos, glicerol e hidroximetilfurfural, entre otros.

Las **hemicelulosas** son heteropolímeros constituidos por azúcares de cinco carbonos tales como xilosa y arabinosa, y azúcares de seis carbonos que incluyen manosa, galactosa y otros. Así como la glucosa puede liberarse de la celulosa, estos azúcares también pueden liberarse de la estructura hemicelulósica por medio de algún pretratamiento químico o enzimático (S.I. Mussatto et al. 2011).

En la *figura 5* se presentan distintas formas de aprovechamiento de la celulosa y en la *figura 6* de la hemicelulosa (Solange I. Mussatto, Machado, et al. 2011).

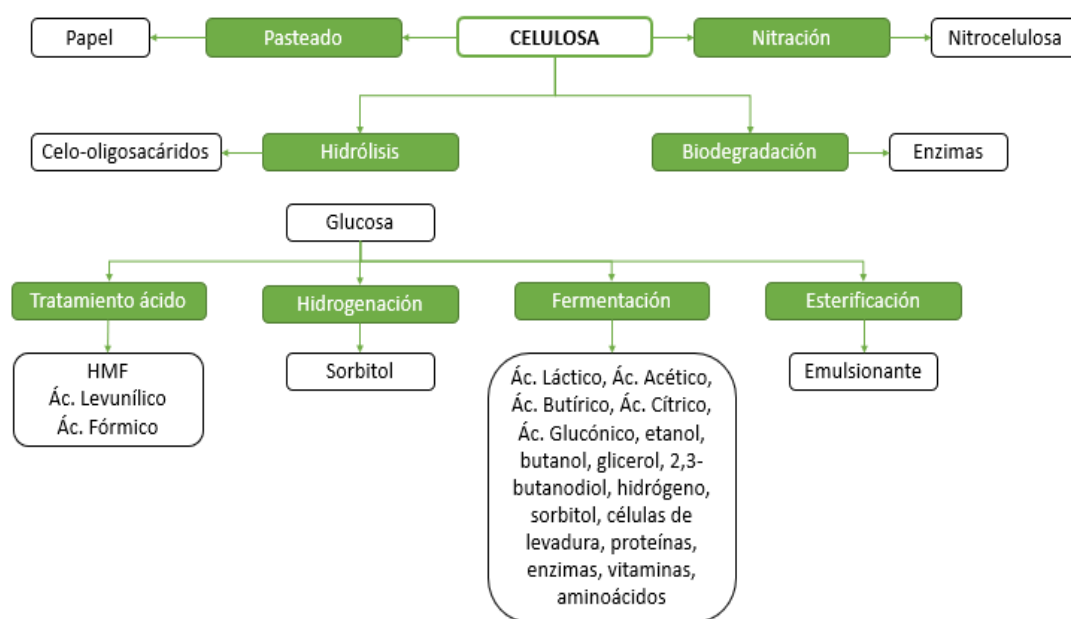


Figura 5. Posibles aplicaciones para las fracciones de celulosa (Mussatto, Machado, et al. 2011).

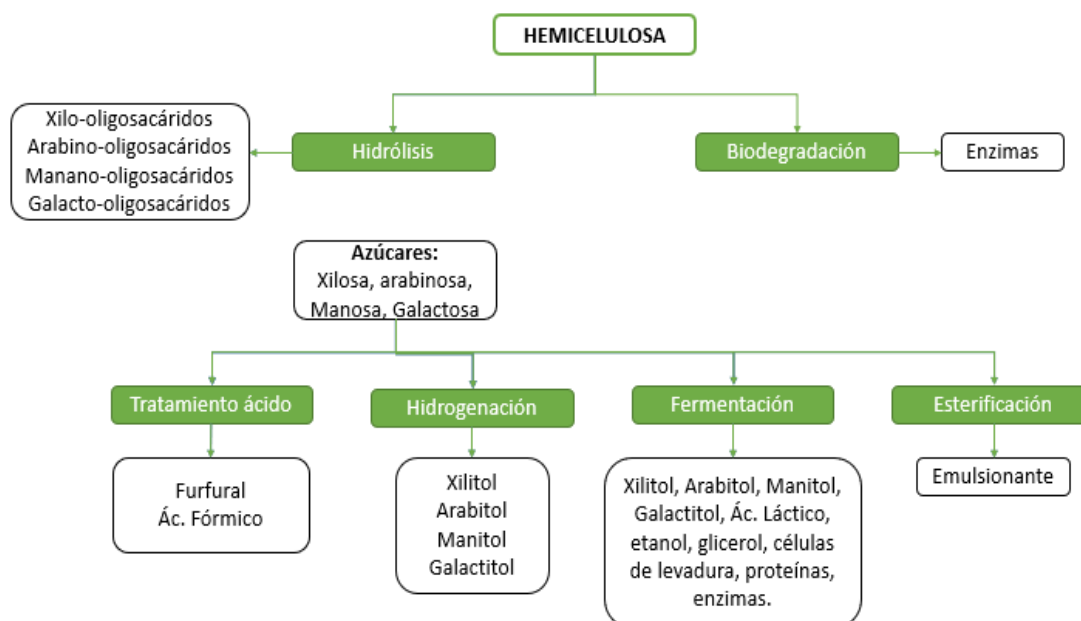


Figura 6. Posibles aplicaciones para las fracciones de hemicelulosa (Mussatto, Machado, et al. 2011).

Respecto a la **lignina**, no se suele utilizar como materia prima para producir otros productos debido a su dificultad de tratamiento y las limitaciones técnicas existentes. Sin embargo, la lignina es una fuente de compuestos aromáticos renovable, y se pronostica un auge en su uso en el futuro (Bárcena Gato 2019). En la *figura 7* se representa una estructura de la lignina en biomasa (Marcelo et al. 2013).

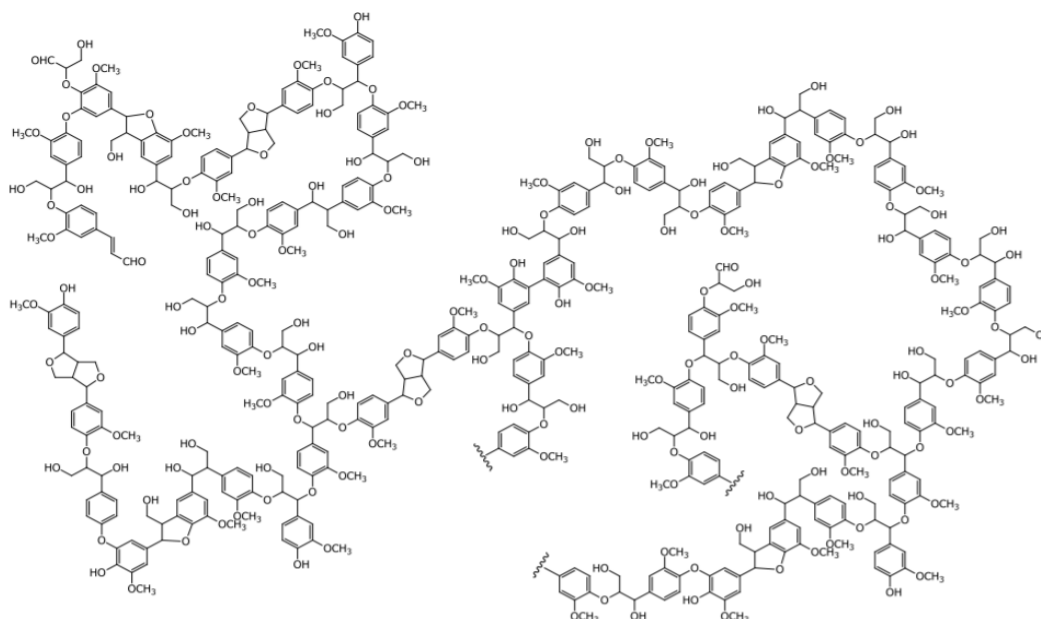


Figura 7. Modelo estructural de la lignina de una biomasa (Marcelo et al. 2013).

1.3. Tecnologías de tratamiento de residuos de café

Tradicionalmente, el tratamiento de residuos lignocelulósicos en general y de residuos de café en particular, se ha llevado a cabo según tres formas: extracción, hidrólisis o un proceso en serie de ambas. En los tratamientos mediante extracción, la deslignificación no implica la destrucción de la celulosa y la hemicelulosa, ambos se mantienen como macro componentes. En cambio, la hidrólisis destruye la celulosa y la hemicelulosa descomponiéndolos en azúcares.

Respecto a la **extracción**, (Pereira et al. 2019) describe un proceso con dos etapas de extracción utilizando tres mezclas de disolventes distintas: Metilisobutilcetona + etanol + agua (16/34/50 g/g/g) (MEW), Metilisobutilcetona + acetona + agua (12/44/44 g/g/g) (MAW) y Metilisobutilcetona + agua (16/84 g/g) (MW) a una temperatura de 140 °C durante 1 hora para obtener la fracción rica en celulosa (CEF) que se consigue mediante el sólido retenido después de una filtración. Al filtrado (parte líquida) se le hace una segunda extracción. Este filtrado se separa en dos partes: una fase acuosa y una fase orgánica. A la fase acuosa se le vuelven a añadir otros 50 mL de metilisobutilcetona para hacer otra extracción y se vuelve a separar en dos fases. La fase acuosa es la fase rica en hemicelulosa (HEF). Las fases orgánicas se juntan y se elimina el disolvente por filtración a vacío. Al residuo sólido obtenido se le denomina fracción rica en lignina (LEF).

Según (Ramos-Andrés, Andrés-Iglesias, and García-Serna 2019) para la etapa de extracción se utilizan tres disolventes: agua, hexano y etanol en condiciones de 24 horas cada una. Para la hidrólisis fuerte, se utiliza ácido sulfúrico al 72 % en condiciones de 30 °C durante 1 hora y a continuación se diluye el ácido sulfúrico y se aumenta la temperatura a 121 °C para que se dé lugar una hidrólisis débil que se mantiene durante otra hora. El producto se filtra a vacío y lavado. Una alícuota de 50 mL se utiliza para determinar la cantidad de carbohidratos y la lignina soluble.

Según Mussatto (Mussatto et al. 2011), otra opción para separar la lignina, y al mismo tiempo transformar los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) en azúcares simples, basta con un tratamiento de **hidrólisis** en dos etapas. Una hidrólisis fuerte con ácido sulfúrico al 72 % y una segunda etapa de hidrólisis más débil diluyendo el ácido. En (Solange I. Mussatto et al. 2012) se describe un proceso en el que se utiliza tan solo una

etapa de hidrólisis. Para la separación de los componentes de CS se utilizó un ratio sólido/líquido de 14 g/g con unas condiciones de temperatura de 170 °C durante 45 minutos. En este tipo de separación es posible conseguir una separación de lignina dejando un hidrolizado de azúcares que se podrían aprovechar en procesos de fermentación para obtener productos como biocombustibles, biopolímeros u otros.

Estos métodos se utilizan tanto como pretratamiento, pero también como método de caracterización de la materia prima. En este trabajo se ha utilizado la hidrólisis para caracterizar la materia prima.

1.4. Disolventes eutécticos como tratamiento novedoso de biomasa lignocelulósica

El tratamiento de biomasa lignocelulósica con Disolventes Eutécticos Profundos (DES) es bastante novedoso respecto a los tratamientos presentados anteriormente. Los DES son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos y bases de Lewis o Brønsted que pueden contener una variedad de especies aniónicas y / o catiónicas. Los DES contienen iones grandes y asimétricos que tienen una energía reticular baja y, por lo tanto, puntos de fusión bajos. Por lo general, se obtienen mediante la unión de una sal de amonio cuaternario como aceptor de enlaces de hidrógeno (HBA), con una sal metálica o un donante de enlaces de hidrógeno (HBD) (Smith, Abbott, and Ryder 2014). En la figura 8 se muestran algunos de los compuestos HBA y HBD más utilizados en la bibliografía consultada.

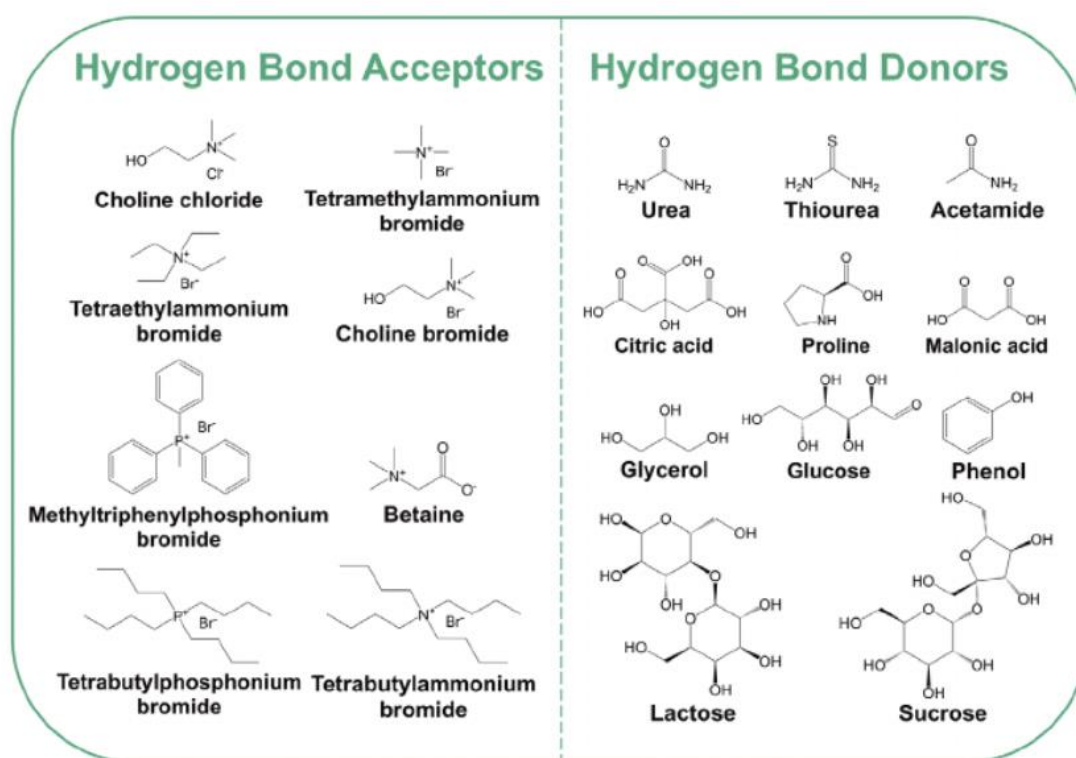


Figura 8. Combinación de HBAs y HBDs utilizadas en la preparación de DES (L. Li et al. 2021)

Las ventajas de los procesos con DES es que requieren menos energía que los tratamientos convencionales. Los DES exhiben propiedades fisicoquímicas cercanas a las de los líquidos iónicos, incluida la solubilidad de la lignina, pero lo hacen a menores condiciones de temperatura y presión. Los DES se encuentran principalmente en forma líquida compuestos por dos o tres compuestos iónicos capaces de auto-asociarse para formar una mezcla eutéctica. Además, los DES son mucho más respetuosos con el medio ambiente y más baratos que los líquidos iónicos (A. Procentese et al. 2018).

2. OBJETIVOS

La gran producción de residuos en el proceso del tostado del café debido al crecimiento de su consumo por parte de toda la población y el poco uso que se les da son un gran problema medioambiental que se debe de abordar.

Además, es una oportunidad para estudiar los DES, una clase de disolventes basados en componentes naturales hasta ahora poco explorados en el campo de la biomasa y así mismo descubrir la capacidad que tienen para deslignificar y eliminar la hemicelulosa y conseguir un mayor aprovechamiento de la celulosa en residuos de café.

Este trabajo se centra en el estudio un método de tratamiento de la piel plateada del café con disolventes eutécticos para la valorización de dicho residuo con el objetivo de conseguir un proceso más limpio que los procesos convencionales, dentro de los obtenidos de economía circular. Para esto se utilizan dos mezclas DES diferentes a distintas condiciones de temperatura y tiempo de tratamiento. Este trabajo se enmarca en el proyecto europeo CELISE de la convocatoria MSCA-RISE 2020 cuya coordinación corresponde al grupo de investigación GER (www.geruc.es) de la Universidad de Cantabria que ha supervisado la elaboración del mismo. Dentro de los objetivos del proyecto CELISE se encuentra la búsqueda de opciones sostenibles de biorrefinería para obtener productos basados en celulosa en zonas rurales y vulnerables y en pequeñas empresas. Este trabajo forma parte de esta búsqueda para pequeñas empresas de procesado de café en Europa.

Además, para llegar a este objetivo también se plantean una serie de objetivos secundarios a los que se dará respuesta en la sección de resultados. Los objetivos parciales planteados en este TFG son:

- Caracterización química del residuo de piel plateada de café. Este objetivo es una continuación del trabajo fin de grado de Víctor Bárcena.
- Estudio y análisis de la eficacia de distintas mezclas de disolventes eutécticos.
- Efecto del tiempo de reacción y la temperatura sobre el contenido en lignina, hemicelulosa y celulosa.
- Hacer un estudio comparativo del tratamiento de DES sobre distintas fuentes biomásicas.

3. METODOLOGÍA

En la *figura 9* se representa de forma esquematizada, los pasos de la metodología experimental seguida. La caracterización inicial de la materia prima fue un paso necesario para el posterior análisis y comparación con las muestras tratadas con DES y se basó en el trabajo fin de grado de Víctor Bárcena (Bárcena Gato 2019). Para esta caracterización inicial se ejecutaron análisis de holocelulosa, celulosa, lignina y un análisis de humedad. Los experimentos se realizaron por duplicado. Para la caracterización de las muestras tratadas, se utilizaron los mismos análisis con una etapa previa de tratamiento con DES a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

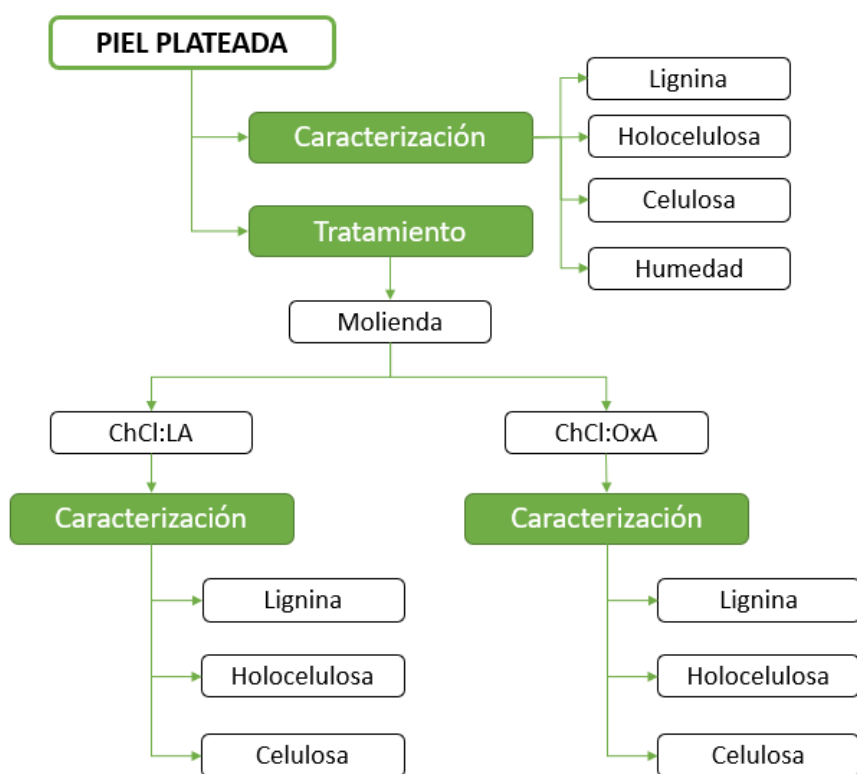


Figura 9. Esquema de la metodología experimental

3.1. Materiales

Los reactivos esenciales para llevar a cabo los experimentos de tratamiento con DES están descritos en la *tabla 1*.

Tabla 1. Reactivos utilizados.

DES			
Reactivo	PM(g/mol)	Concentración	Fórmula
Cloruro de colina (ChCl)	139.62	Puro	
Ácido láctico (LA)	90.08	Puro	
Ácido oxálico (OxA)	126.04	Puro	
HOLOCELULOSA			
Reactivo	PM(g/mol)	Concentración	Fórmula
Ácido acético	60.05	-	
Clorito sódico	90.44	25%	
CELULOSA			
Reactivo	PM(g/mol)	Concentración	Fórmula
Acetil-acetona	100,11	99%	
1,4-dioxano	88,11	99.5%	
Ácido clorhídrico	36,46	35%	H—Cl
LIGNINA			
Reactivo	PM(g/mol)	Concentración	Fórmula
Ácido sulfúrico	95-98%	72% 4%	

De los residuos de café se ha elegido CS debido a que es uno de los residuos mayoritarios producidos en Europa y a su facilidad de acceso ya que se encuentra en cualquier proceso de tostado del café. En este trabajo el CS proviene de la empresa Primos de Origen, en Santander. Esta empresa se dedica al tueste y procesado y venta del café utilizando distintas variedades, pero en todas ellas siguiendo procesos en vías de la sostenibilidad. (Bárcena Gato 2019).

3.2. Preparación de los disolventes eutécticos

Para la preparación del DES se utilizaron cloruro de colina (ChCl) y ácido láctico (LA) con un ratio molar 1:9 y cloruro de colina (ChCl) y ácido oxálico (OxA) con un ratio molar de 1:3 según lo observado en la bibliografía (Arce et al. 2020). Los reactivos se pesaron y mezclaron. Para calcular la cantidad de cada reactivo necesaria para la preparación de los DES se utilizan las ecuaciones 1 y 2 que se indican a continuación:

$$\left(\frac{x}{y}\right) = \left(\frac{a}{b}\right) \cdot \left(\frac{PM\ a}{PM\ b}\right) \quad (1)$$

$$x + y = g\ DES \quad (2)$$

Siendo,

x: masa de ChCl (g)

y: masa de LA u OxA (g)

$\frac{a}{b}$: ratio molar (1/9 para ChCl:LA y 1/3 para ChCl:OxA) (Arce et al. 2020)

a: ChCl

b: LA u OxA

Para el cálculo de la masa de DES necesaria se concretó un ratio sólido:líquido de 1:20. Para gastar la menor cantidad de DES posible, se probaron dos ratios que requerían menor cantidad de disolvente, ratio sólido:líquido 1:5 y 1:10. Sin embargo, la baja densidad del residuo CS, hizo inviable su tratamiento con menor cantidad de DES en relación a la cantidad de biomasa inicial.

En el caso de la mezcla DES formada por ChCl:LA, por ser el ácido láctico un líquido, la formación del disolvente resultó relativamente sencilla. Se calentó la mezcla en una placa a 80 °C y se agitó mediante un imán, hasta que se formó un líquido incoloro.

En el caso de la mezcla DES constituida por ChCl:OxA, por ser ambos compuestos sólidos a temperatura ambiente, el proceso es más laborioso. Se pesan los sólidos en una balanza y se calientan en un baño de aceite a 80 °C donde se consigue un calentamiento más homogéneo y se evita una posible solidificación del DES en las paredes del vaso de precipitados. Una vez formada la mezcla líquida, se agitará mediante un agitador de palas a 300 rpm. El calentamiento y la agitación se mantienen hasta la formación de un líquido incoloro. Este proceso es más largo que en el caso anterior. En la *figura 10* se puede observar la preparación de las dos mezclas DES.



Figura 10. Preparación DES ChCl:LA (izqda.) y ChCl:OxA (dcha.)

3.3. Tratamiento por DES y acondicionamiento de la muestra

Antes del tratamiento, la biomasa se acondicionó mediante un proceso de molienda para poder reducir el tamaño de las partículas de CS y poder disminuir el volumen de las muestras aumentando la superficie y facilitando así el tratamiento. En la *figura 10* se puede observar el CS sin moler y molido.



Figura 11. CS sin moler (izqda.) y molido (dcha.)

Para el tratamiento de la materia con DES se pesó la cantidad necesaria de CS según el rendimiento del tratamiento y se introdujeron en un Erlenmeyer con el DES necesario para obtener el ratio deseado. Debido a la baja densidad del CS, se fijó el ratio sólido:liquido en 1:20 g CS/g DES.

Para la utilización del DES se siguió la bibliografía (Shen et al. 2019). Se precalienta la mezcla a la temperatura deseada en una placa con agitador magnético y se mantiene a esa temperatura durante el tiempo del experimento. Esto es visible en la *figura 12*.

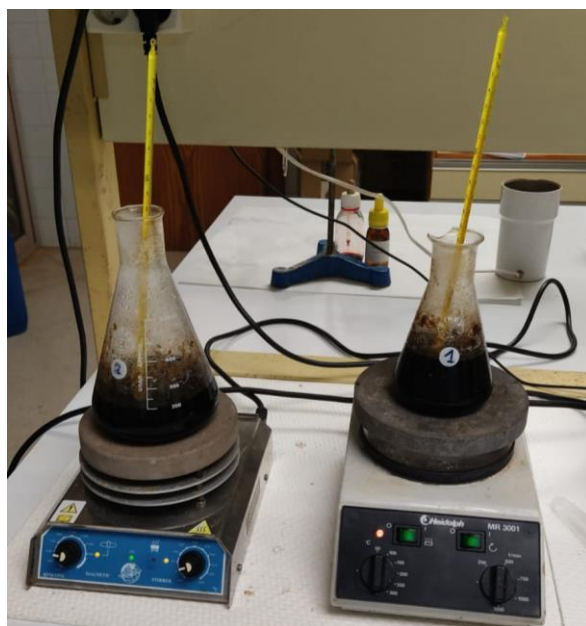


Figura 12. Tratamiento de CS con DES ChCl:LA en placas calefactoras.

Pasado este tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se filtró en un tamiz de 160 μm lavándolo con agua (Arce et al. 2020) y utilizando una espátula para arrastrar la biomasa que haya podido quedarse en las paredes. El sólido lavado y retenido en el tamiz se dejó secar en la estufa durante 24 horas.

3.4. Procedimientos de análisis de piel plateada de café

3.4.1. Holocelulosa

Siguiendo la bibliografía (Haykiri-Acma et al. 2014; Wahab et al. 2013), para calcular el contenido de **holocelulosa** en la *Silverskin* (CS) se pesan 5 g de materia y se le añaden 160 ml de agua. Se coloca en un baño de aceite a unos 80 $^{\circ}\text{C}$ y se le añaden 10 gotas de ácido acético glacial y 5 mL de clorito sódico al 25 % y se espera una hora agitando frecuentemente. Después de este tiempo, se añaden de nuevo los reactivos y se espera otra hora. Este proceso se repite una vez más.

A continuación, se deja enfriar y se filtra en placas porosas con agua fría y acetona. El sólido depositado en el filtro es la holocelulosa. Se deja secar en la estufa a unos 100-105 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Por último, se deja enfriar y se pesa.

Siguiendo (Cruz et al. 2018) se necesitan 0,25 g de biomasa para el análisis de holocelulosa, reduciendo el tiempo del ensayo a 1 hora con clorito sódico al 80 %. Este método reduce la cantidad de biomasa necesaria además del tiempo de análisis.

En este caso, y con el objetivo de reducir la cantidad de muestra necesaria para el análisis de holocelulosa, se puso a punto un método combinando los procedimientos mencionados previamente. Se hicieron varias réplicas del experimento utilizando el primer método variando la cantidad de biomasa utilizada desde 0,25 g y se llegó a la conclusión de que 1 g es la cantidad mínima representativa que se puede utilizar, con una desviación estándar aceptable. El tiempo total del experimento es de 3 horas con una concentración de clorito sólido del 25 %. De este modo se consiguió reducir de 5 a 1 g la muestra necesaria para el análisis utilizando la disolución más diluida de clorito de sodio (25 % de concentración en lugar de 80 %). En la *figura 13* se puede ver el análisis.



Figura 13. Análisis de holocelulosa en baño de aceite.

Para calcular la cantidad de holocelulosa que hay en la muestra se sigue la ecuación 3:

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{(\text{Masa vaso} + \text{muestra}) - (\text{Masa vaso vacío})}{\text{Masa inicial muestra}} \cdot 100 \quad (3)$$

3.4.2. Celulosa Seifert

Para obtener la cantidad de **celulosa** se utilizó el método Seifert (Danielewicz et al. 2015). Se pesaron 2 g de muestra en un matraz de 50 mL y se le añadieron 12 mL de acetilacetona, 4 mL de 1,4-dioxano y 3 mL de HCl concentrado. A continuación, se puso a hervir a reflujo durante 35 minutos. El montaje de este método se indica en la *figura 14*.

Una vez pasado este tiempo, se deja enfriar y se filtra mediante vasos filtrantes lavándolo con 100 mL de metanol, 300 mL de agua y 100 mL de acetona. Se dejó secar en la estufa a 105 °C durante 1 h y 15 min, se enfrió en un desecador y finalmente se pesó. El sólido retenido en el filtro es la celulosa.



Figura 14. Análisis de celulosa Seifert

Para realizar el cálculo de la cantidad de celulosa de la muestra se utiliza la ecuación 4:

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{(Masa \text{ vaso} + muestra) - (Masa \text{ vaso vacío})}{Masa \text{ inicial muestra}} \cdot 100 \quad (4)$$

3.4.3. Lignina

Este ensayo se realizó en dos etapas de hidrólisis ácida siguiendo la bibliografía (Cruz et al. 2018). Para la primera etapa, hidrólisis fuerte, se pesaron $0,35 \pm 0.01$ g de la muestra de CS en un tubo de ensayo y se le añadieron 10 mL de H_2SO_4 al 72 % y se agitó en el vórtex. A continuación, se introdujo el tubo en un digestor de tubos a $30^\circ C$ durante una hora agitándolo en el vórtex cada 10 minutos aproximadamente. Para la segunda hidrólisis, se pasó a un frasco ISO de 250 mL para evitar la salida de vapores y se añadieron 144 mL de agua ultrapura para conseguir el objetivo de disminuir la concentración de la disolución de H_2SO_4 del 72 % al 4 % w/w. Se dejó durante 1 hora en un baño de silicona a $120^\circ C$. A continuación, se dejó enfriar y se filtró a vacío con filtros de fibra de vidrio de $1.2 \mu m$. Por último, se dejó secar en la estufa a $105^\circ C$ durante 24 horas y se pesó.



Figura 15. Filtros con lignina

Para calcular la cantidad de lignina insoluble presente en la muestra se sigue la ecuación 5:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{(\text{Masa filtro} + \text{muestra}) - (\text{Masa filtro})}{\text{Masa inicial muestra}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.5. Diseño factorial de experimentos

A partir de los datos de la bibliografía se han establecido unas condiciones de temperatura y tiempos. Con estas variables se realizará un diseño factorial del que resultará en número de experimentos a realizar. En la *tabla 2* se exponen los rangos utilizados para cada una de las variables.

Tabla 2. Variables del proceso

Variable	Unidades	Rango
Temperatura	°C	60-120
Tiempo	h	1-5

Siguiendo la bibliografía (Llano et al. 2018; Santos Terán 2017; Deboire J.L. 2016), para definir el diseño factorial se seguirán los siguientes pasos:

1. Definir las variables respuesta a ser medidas:

En este apartado se especifican las variables respuesta. En este caso, las variables respuesta son tres: porcentaje de lignina en la muestra, porcentaje de holocelulosa en la muestra y porcentaje de celulosa en la muestra.

2. Definir los factores experimentales que se van a medir:

En este apartado se introducirán las variables de entrada. Estas variables serán las especificadas anteriormente, la temperatura y el tiempo.

3. Seleccionar el diseño experimental:

En este paso se determinarán los rangos de medida de las variables de entrada características del diseño factorial como el número de experimentos y los centros.

El número de experimentos se calcula considerando: el número de variables (k) que en este caso es igual a 2; una constante p que es igual a 0 si $k \leq 5$ o a 1 si $k > 5$; y el número de puntos centrales (n_c), que es igual a 3. El número de experimentos se calcula con la siguiente ecuación:

$$n = 2^{k-p} + n_c = 2^{2-0} + 3 = 7 \quad (6)$$

Se han llevado a cabo un total de 7 experimentos, de los que 3 son centros, para cada mezcla DES utilizada, 14 experimentos en total. En la *tabla 3* se exponen todos los experimentos realizados.

Tabla 3. Número de experimentos y condiciones

Nº experimento	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
ChCl:LA		
1	5	120
2	5	60
3	1	120
4	1	60
5	3	90
6	3	90
7	3	90
ChCl:OxA		
8	5	120
9	5	60
10	1	120
11	1	60
12	3	90
13	3	90
14	3	90

3.6. Metodología de búsqueda bibliográfica

La revisión bibliográfica se basó en la recuperación de información que fuese relevante para conocer primero, cómo se están tratando actualmente los residuos lignocelulósicos y más concretamente, los residuos de café y para qué y cómo se están utilizando los DES.

Primero, se realizó una búsqueda enfocada a aspectos más generales sobre el consumo y producción de café en Europa y en España para poder contextualizar el trabajo. En este apartado se ha buscado información en fuentes oficiales como Eurostat (Eurostat, 2020) o el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (Ministerio de Agricultura., 2019).

Para responder a los principales objetivos de este trabajo se ha realizado una búsqueda bibliográfica en bases de datos. La más utilizada ha sido *Scopus* ya que proporciona cientos de artículos y capítulos de libros o revistas científicas prestigiosas garantizando una cierta calidad de la información. La primera parte de esta búsqueda se basó en encontrar los métodos tradicionales que más se utilizan para tratar los residuos de café. Una segunda parte, más exhaustiva, se basó en artículos o publicaciones que utilizarasen DES para tratar cualquier tipo de materia lignocelulósica. Por último, se realizó una búsqueda de investigaciones sobre DES en los residuos de café y sobre todo en CS ya que es la materia prima con la que se ha trabajado y es necesario para obtener un trabajo de calidad conocer y comparar los resultados con los de otros autores. De dicha búsqueda se obtuvieron pocos resultados lo que dio pie a la novedad de este trabajo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de CS

En una primera caracterización de la materia prima siguiendo los ensayos expuestos anteriormente se obtuvo que la muestra tenía un porcentaje inicial de las principales macromoléculas (celulosa, hemicelulosa y lignina) de:

- Celulosa: 17,59 %
- Hemicelulosa: 28,15 %
- Lignina: 33,01 %

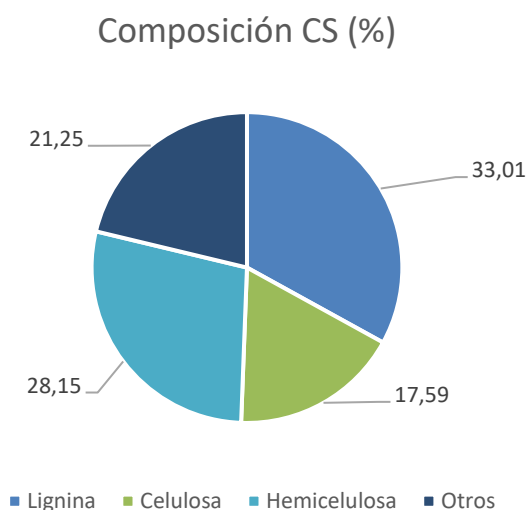


Figura 16. Composición de CS (%)

La fracción no caracterizada en este TFG y que corresponde a un 21,25 % del contenido total de CS (Figura 16) está formado por proteínas, grasas, cenizas, extractivos, etc. En la tabla 4 se encuentran los resultados de estos componentes obtenidos en la bibliografía.

Tabla 4. Otros componentes de CS.

[g/100 g]	(Borrelli et al. 2004)	(Ballesteros, Teixeira, and Mussatto 2014)
Proteínas	18,6 ± 0,6	17,44 ± 0,1
Grasas	2,2 ± 0,1	2,29 ± 0,3
Cenizas	7,0 ± 0,2	1,3 ± 0,1

Respecto a los azúcares de los que se componen la celulosa y la hemicelulosa, (Bárcena Gato 2019) expone en su trabajo los siguientes resultados medidos por cromatografía HPLC-RID con la columna CHO-782 (*tabla 5*):

Tabla 5. Concentraciones de los monosacáridos de una muestra de 0,35 g (Bárcena Gato 2019)

(V=87 mL)	Piel plateada (g/L)	
Celobiosa	n.d.	
Glucosa	0,6	± 0,04
Xilosa	0,24	± 0,1
Galactosa	0,12	± 0,06
Arabinosa	3,65	± 0,15
Manosa	0,48	± 0,11

El HPLC no detectó moléculas de celobiosa y, aunque se hizo el ensayo también para SCG, la xilosa solo se ha encontrado en los residuos de CS, lo cual coincide con las mediciones de (Ballesteros et al, 2014).

El azúcar en el que se descompone la celulosa es la **glucosa** y la hemicelulosa se puede descomponer en forma de **xilosa**, **galactosa** y **arabinosa**.

4.2. Tratamiento con DES: efecto de la temperatura

A continuación, se exponen los resultados obtenidos como porcentajes de lignina, holocelulosa y celulosa respectivamente para cada uno de los DES utilizados a las diferentes condiciones temperatura. Al obtener los resultados experimentales en el laboratorio, se calculó también la desviación estándar de cada experimento ya que fueron realizados por duplicado y se podía obtener la dispersión de los valores respecto al valor promedio entre ellas. Los errores experimentales que se obtuvieron fueron bastante bajos. De esta manera se han podido obtener también las barras de error de los diagramas.

Tomando como variable de entrada la temperatura de trabajo (*figura 16*) la mayor deslignificación se produce a 60 °C para el ChCl:LA y a 120 °C para el ChCl:OxA. La diferencia entre los valores es lo suficientemente grande como para poder asegurar que el mayor porcentaje de deslignificación se produce a una temperatura de 120 °C. El valor

de lignina que se obtiene a la mejor condición de temperatura de trabajo es del 19,28 % con una desviación del 1,588 %.

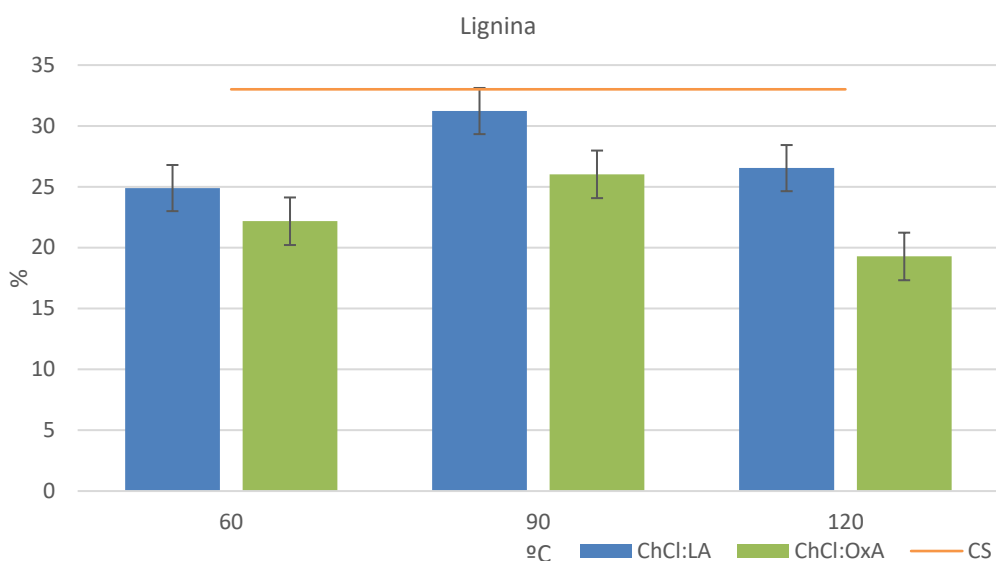


Figura 17. Análisis de lignina (temperatura)

En el caso de modificar la temperatura, no existe una elección clara. Trabajando con el segundo DES (ChCl:OxA) es conveniente fijar una temperatura intermedia de 90 °C ya que, como se puede observar en la *figura 18*, es en la que mayor porcentaje de holocelulosa se obtiene. Este valor es del 68,26 % con una desviación estándar del 0,789 %. Respecto al DES ChCl:LA, se obtiene una mayor cantidad de holocelulosa trabajando a una temperatura de 120 °C.

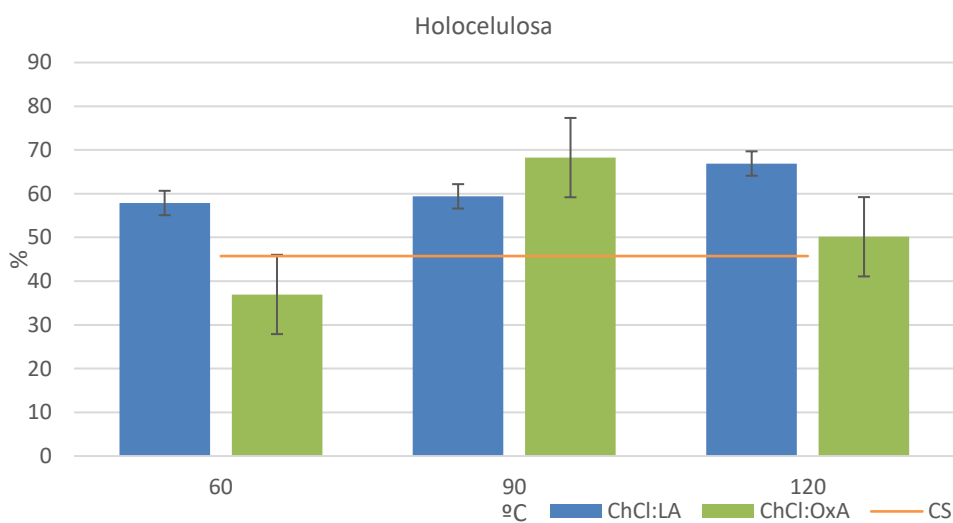


Figura 18. Análisis de holocelulosa (temperatura)

La temperatura de tratamiento no es un factor tan relevante como el tiempo en el análisis de celulosa como se puede ver en la *figura 19*. Cuando la temperatura es de 120 °C, se obtiene la mayor cantidad de celulosa para ambas mezclas DES, siendo mayor el valor para la mezcla ChCl:OxA. Este valor es de 41,83% habiéndose obtenido también una desviación estándar del 14,01%.

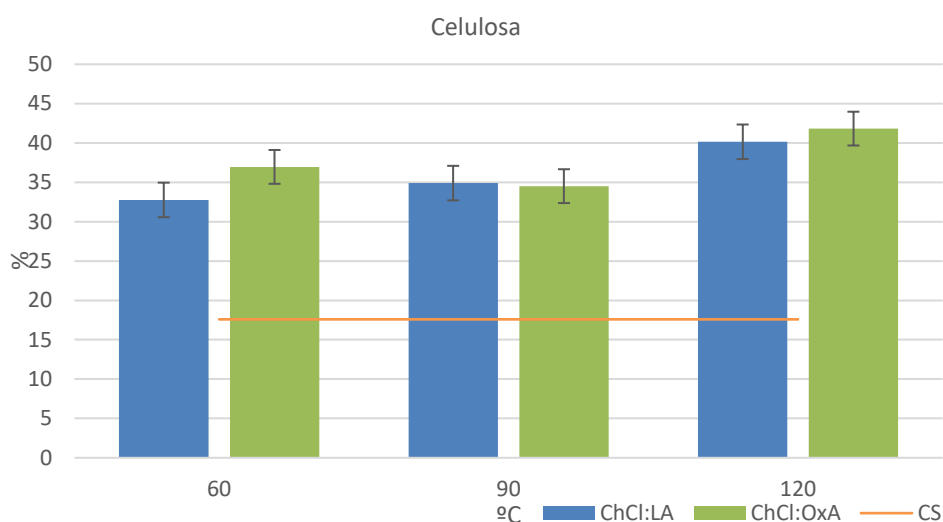


Figura 19. Análisis de celulosa (temperatura)

4.3. Tratamiento con DES: efecto del tiempo de residencia

En este apartado se exponen los resultados experimentales obtenidos como porcentajes de lignina, holocelulosa y celulosa respectivamente para cada uno de los DES utilizados a los diferentes tiempos de tratamiento.

En el caso del análisis de lignina, en la *figura 20* se puede observar que la mayor deslignificación se produce en un tratamiento con ChCl:OxA durante 5 horas, aunque cabe destacar que el valor de lignina para el tratamiento con el mismo DES, pero durante 1 hora no es mucho mayor por lo que si primase la cantidad de tiempo utilizada frente al porcentaje de deslignificación, sería más conveniente trabajar durante 1 hora. El valor más bajo de lignina al que se ha llegado ha sido 19,51 % con una desviación del 1,913%.

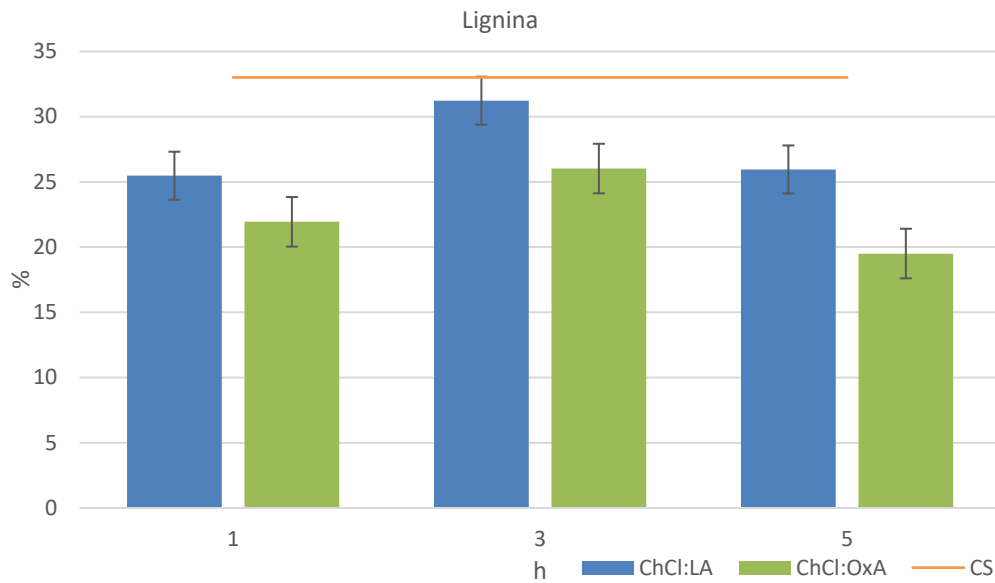


Figura 20. Análisis de lignina (tiempo)

Para la holocelulosa, buscamos que tenga un porcentaje alto ya que eso implica que existe una deslignificación mayor. Este porcentaje es mayor para tratamientos de 5 horas como se puede ver en la *figura 21*. El valor obtenido ha sido 64,11 % con una desviación estándar del 7,644 %. Igual que para el caso de la lignina, los valores para el tratamiento de 1 hora son bastante similares y habría que analizar cuánto peso tiene el tiempo respecto la cantidad de holocelulosa que se quiere obtener.

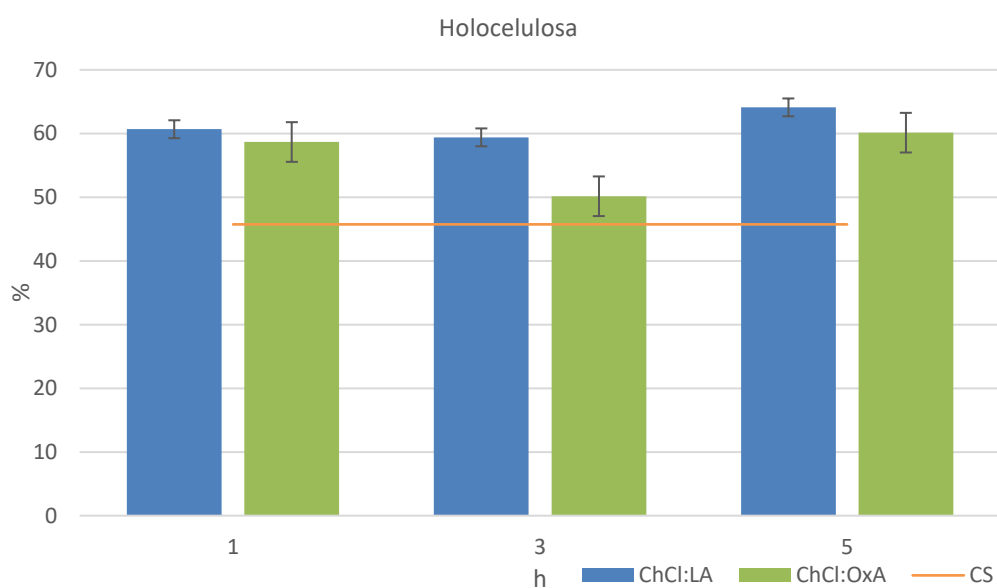


Figura 21. Análisis de holocelulosa (tiempo)

Observando la *figura 22* se puede ver una influencia clara del tiempo de trabajo sobre la celulosa. Para ambas mezclas DES, el porcentaje de celulosa obtenido es mayor cuanto mayor es el tiempo. La máxima cantidad de celulosa se ha conseguido con el DES ChCl:OxA durante 5 horas. Se ha conseguido un porcentaje de celulosa del 47,46 % con una desviación estándar del 6,039%.

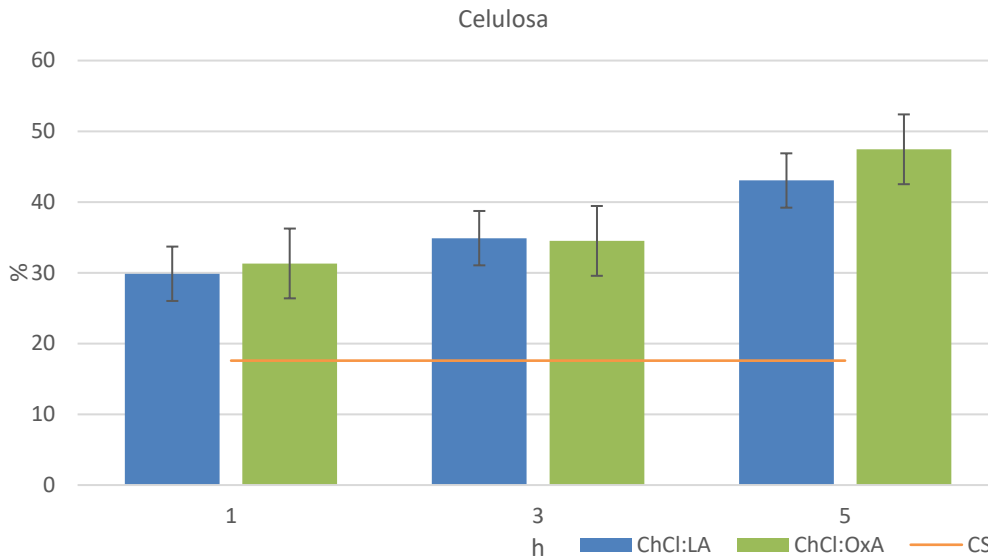


Figura 22. Análisis de celulosa (tiempo)

4.4. Tratamiento con DES: Análisis conjunto

En resumen, para la **lignina** ninguna de las variables estudiadas influye de manera importante respecto a la otra. Respecto a la **holocelulosa**, la temperatura es más influyente que el tiempo. Existe un cambio mayor en los valores de salida de holocelulosa frente a la temperatura que frente al tiempo. En cambio, si se estudia la **celulosa** se puede ver un cambio más claro en el tiempo que en la temperatura.

A continuación, se presentan los porcentajes de crecimiento o decrecimiento de las tres variables de salida: lignina, celulosa y hemicelulosa. Para la **lignina** se espera que exista un decrecimiento ya que el objetivo es reducir la cantidad de lignina presente. Este decrecimiento se calcula según la *ecuación 8*.

$$\nabla Lignina = \left| \frac{\% Lignina_f - \% Lignina_i}{\% Lignina_i} \cdot 100 \right| \quad (7)$$

En el caso de la **hemicelulosa** se espera que exista también una reducción de la cantidad ya que los DES también pueden destruirla y convertirla en azúcares. El cálculo se ha realizado siguiendo la *ecuación 9*.

$$\nabla \text{ Hemicelulosa} = \left| \frac{\% \text{ Hemicelulosa}_f - \% \text{ Hemicelulosa}_i}{(\% \text{ Holocelulosa}_i - \% \text{ Celulosa}_i)} \cdot 100 \right| \quad (8)$$

Para la **celulosa** se espera un aumento de la cantidad en la muestra, este crecimiento se calcula con la *ecuación 10*.

$$\Delta \text{ Celulosa} = \left| \frac{\% \text{ Celulosa}_f - \% \text{ Celulosa}_i}{\% \text{ Celulosa}_i} \cdot 100 \right| \quad (9)$$

Los resultados de estas ecuaciones se expresan en la *tabla 6*.

Tabla 6. Porcentajes de crecimiento o decrecimiento de las variables de salida

ChCl:LA				
T (°C)	t (h)	% Lignina	% Celulosa	% Hemicelulosa
120	5	21,78 ± 0,24	67,29 ± 1,72	24,89 ± 0,47
60	5	20,96 ± 2,95	44,03 ± 1,69	25,49 ± 0,10
120	1	17,45 ± 1,20	31,35 ± 0,81	14,96 ± 0,27
60	1	28,20 ± 0,57	22,32 ± 1,69	3,95 ± 0,41
90	3	5,41 ± 2,15	37,85 ± 1,81	12,96 ± 3,1
ChCl:OxA				
T (°C)	t (h)	% Lignina	% Celulosa	% Hemicelulosa
120	5	45,00 ± 1,83	74,64 ± 2,21	40,13 ± 1,59
60	5	36,81 ± 0,20	13,01 ± 0,44	69,80 ± 2,56
120	1	38,20 ± 2,66	48,52 ± 0,90	27,93 ± 0,40
60	1	28,87 ± 0,94	8,03 ± 1,19	33,63 ± 4,25
90	3	21,16 ± 2,59	9,65 ± 2,61	44,44 ± 2,05

Según los resultados obtenidos, la mejor mezcla DES es ChCl:OxA ya que se obtienen mayores porcentajes de decrecimiento para lignina y hemicelulosa (28,20 y 25,50 % del ChCl:LA frente a 36,81 y 69,80 % del ChCl:OxA). Para la celulosa, el porcentaje de crecimiento es mayor también para la segunda mezcla DES.

Las mejores condiciones de trabajo no están tan claras. Se podría decir que el tiempo es más influyente que la temperatura en estos experimentos dado que, excepto para el experimento de 1 hora a 60 °C, se obtienen porcentajes mayores en los experimentos de 5 horas. Por tanto, se puede decir que los experimentos de 5 horas dan mejores resultados. Respecto a la temperatura, trabajando a 60 °C se obtiene el porcentaje de decrecimiento mayor para la eliminación de hemicelulosa para ambas mezclas DES y también se produce la mayor deslignificación para la mezcla DES ChCl:OxA.

En el caso de la primera mezcla DES, la macromolécula más afectada es la lignina, esto quiere decir, que utilizar una mezcla ChCl:LA es óptimo para deslignificar y no tanto para eliminar la hemicelulosa de la materia prima, aunque los porcentajes son bastante similares. A todos los efectos, la mezcla ChCl:OxA es mejor que el DES ChCl:LA ya que para ambas variables de salida estudiadas (lignina y hemicelulosa) se obtienen mejores resultados.

4.5. Tratamiento con DES en otras fuentes biomásicas y análisis comparativo.

En un estudio llevado a cabo por Shen y colaboradores (Shen et al. 2019), se desarrolla un pretratamiento con DES para deconstruir la estructura recalcitrante del **eucalipto** para una mayor hidrólisis enzimática de celulosa y valorización de la lignina. El DES consistió en una mezcla de cloruro de colina y ácido láctico (ChCl:LA). Los resultados mostraron que el pretratamiento con DES resultó en una notable eliminación de hemicelulosas y lignina. Se encontró que las condiciones óptimas para este tratamiento fueron una relación de DES de 10:1, una temperatura de 110 °C durante un tiempo de 6 horas. Un análisis indicó que la lignina regenerada exhibía estructuras bien conservadas, sin carbohidratos contaminados, y tenía un peso molecular relativamente bajo y homogéneo. Todas estas características estructurales sugirieron que la lignina tiene un gran potencial de aplicación en su conversión en bioquímicos y materiales. Además, en este artículo se expone un experimento de reciclado del DES. Se muestra que el rendimiento de recuperación del DES fue de al menos el 90 % y las propiedades estructurales fundamentales del DES reciclado prácticamente no cambiaron a lo largo de los ciclos de reciclaje. Más importante aún, la eficiencia del pretratamiento se mantuvo en gran medida después del proceso de reciclaje. En general, este trabajo

demostró que el pretratamiento de la biomasa con DES reciclado era prometedor para que una biorrefinería de bajo costo logre un fraccionamiento eficiente de la biomasa lignocelulósica en glucosa fermentable y lignina de alta calidad.

Por otro lado, una investigación de Procetense y colaboradores (A. Procentese et al. 2015) propone la deslignificación de **residuos de mazorcas de maíz** mediante el uso de DES. Los residuos de mazorcas de maíz se pretrataron con tres sistemas DES diferentes: cloruro de colina y glicerol, cloruro de colina e imidazol, cloruro de colina y urea. La biomasa pretratada se caracterizó en términos de contenido de lignina, concentración de azúcares, digestibilidad enzimática e índice de cristalinidad. Como resultado, se obtuvo una reducción del contenido de lignina y hemicelulosa. La sacarificación enzimática posterior se mejoró en términos de velocidad y extensión. Se pudo concluir que el pretratamiento de la biomasa con DES puede mejorar la sacarificación enzimática por eliminación de lignina y mediante una reducción de la cristalinidad de la celulosa. La temperatura de pretratamiento, así como el sistema DES, tienen un fuerte efecto sobre la conversión enzimática. La mezcla ChCl:Imidazol fue el DES más eficaz probado y se puede aplicar a temperaturas relativamente bajas (80 °C), mientras que se requirió una temperatura de 150°C para lograr resultados similares con la mezcla ChCl:Glicerol. Se encontró que las condiciones del pretratamiento producen concentraciones de compuestos inhibidores por debajo de los niveles esperados, eliminando la necesidad de estrategias de desintoxicación adicionales.

Estudios más recientes de Procetense y colaboradores (A. Procentese et al. 2017), plantearon un pretratamiento con DES a **hojas de lechuga de desecho**. Se trataron previamente con el DES hecho de ChCl:Glicerol. Se investigó el tiempo de reacción (3-16 h) y la temperatura de funcionamiento (80-150 °C). El mayor rendimiento se observó cuando la biomasa se pretrató a 150 °C durante 16 h. Se calculó el consumo de energía y la eficiencia energética relacionados con el pretratamiento con DES y se compararon con los procesos de pretratamiento lignocelulósico más comunes reportados en la literatura. El proceso de pretratamiento con DES se caracterizó por una menor energía requerida que el pretratamiento de NaOH y el proceso de explosión de vapor, un 28 y un 72 % de disminución respectivamente.

En el trabajo presentado por (Zhu et al. 2021), el **rastrojo de maíz** se pretrató con un DES acuoso y puro, ChCl:Glicerol a 120 °C durante 4 h con un pretratamiento de FeCl₃ como control. Se descubrió que los DES eran más eficientes para eliminar la lignina y el xilano, lo que conducía a una mayor digestibilidad enzimática de la materia prima pretratada.

En el estudio realizado por (W.-X. Li et al. 2021), se desarrolló un pretratamiento de DES ChCl:OxA derivado de biomasa ácida para deconstruir la recalcitrancia del **bambú** para mejorar el fraccionamiento y la valorización de la lignina. La transformación de la estructura de las muestras de lignina regenerada obtenidas a diferentes temperaturas de pretratamiento se ha investigado en comparación con la lignina enzimática de acidólisis suave. Las condiciones en las que se hizo el tratamiento fueron temperaturas entre 80 y 120 °C durante un tiempo de 4 horas.

Por otro lado, (Fernandes et al. 2021) presentan en su investigación la preparación y caracterización de DES para la extracción de lignina de **serrín de madera de pino** marítimo. También se evaluó el uso de codisolventes y el desarrollo de nuevos DES en cuanto a su rendimiento de extracción y selectividad. Los resultados muestran que lo óptimo es un proceso de extracción de 1 hora a 175 °C, utilizando un DES ternario compuesto de ácido láctico, ácido tartárico y cloruro de colina, denominado LA:TA:ChCl.

En un estudio presentado por (Lee et al. 2021) se expone una forma de obtener furfural utilizando un pretratamiento con una mezcla DES de ChCl:OxA para eliminar la lignina de **hojas de palma aceitera**. Las condiciones de este pretratamiento fueron 120 °C durante 1 hora.

En el artículo publicado por (Su et al. 2021) se implementó un pretratamiento promotor mediado por DES derivado de biomasa con ChCl:LA superar la estructura recalcitrante del **serrín de álamo** para una hidrólisis enzimática efectiva y una posible valorización de la lignina. Los resultados mostraron que el DES aplicado fue fuertemente selectivo hacia la eliminación de lignina y xilano mientras conservaba la celulosa. Las condiciones óptimas de pretratamiento fueron una temperatura de 130 °C y un tiempo de hora y media.

El tratamiento de CS con DES es aún más novedoso; en la búsqueda bibliográfica se han encontrado solamente dos referencias al uso de DES en esta materia prima. En (Procentese and Rehmann, 2018) se trató CS con un DES de Cloruro de colina y glicerol con un ratio de 1:3 con unas condiciones de temperatura entre 60 y 150 °C y los siguientes ratios sólido:líquido: 1:8, 1:16 y 1:32 durante un tiempo de 6 h. Como conclusión, se obtuvo que el pretratamiento de la biomasa de CS con ChCl:Glicerol puede ser eficaz en términos de rendimiento de azúcares y baja formación de inhibidores de la fermentación. El análisis estructural de la biomasa pretratada confirma que el pretratamiento con DES produce cambios estructurales. Estos cambios estructurales aumentan la tasa de hidrólisis durante la hidrólisis enzimática.

Los últimos estudios encontrados en bibliografía de Procetense y colaboradores (A. Procentese et al. 2018) en relación a el tratamiento de biomasa lignocelulósica con DES, muestran los resultados obtenidos del pretratamiento con DES en un grupo seleccionado de **desechos alimentarios agroindustriales (AFW)** producidos en Europa. En particular, los residuos de manzana, piel de patata, CS y granos usados de cervecería fueron tratados previamente con dos DES (ChCl:Glicerol y ChCl:Etilenglicol) para la producción de azúcar fermentable. La biomasa pretratada fue digerida enzimáticamente por enzimas comerciales para producir azúcares fermentables. Las condiciones operativas del pretratamiento con DES se modificaron en amplios intervalos. La relación de sólido a disolvente osciló entre 1:8 y 1:32, y la temperatura entre 60 y 150 °C. El tiempo de reacción del DES se fijó en 3 h. Las condiciones óptimas de operación fueron: 3 h de pretratamiento con ChCl:Glicerol a una proporción de biomasa-disolvente 1:16 y 115 °C. En este estudio se llegó a concluir que es necesaria una investigación profunda sobre la biomasa lignocelulósica usando DES.

A continuación, se encuentra una tabla resumen (*tabla 7*) con los resultados obtenidos por los investigadores presentados anteriormente.

Tabla 7. Resultados bibliografía

Autor y año	DES	Condiciones	Biomasa	Características de la biomasa sin tratar	Características de la biomasa tratada
(A. Procentese et al. 2015)	ChCl:Glicerol ChCl:Imidazol ChCl:Urea	80-115-150 °C 15 h 1:16	Mazorca de maíz	Glucano: 32,8 % Xilano: 15,5 %	ChCl:Glicerol (150 °C) Glucano: 83,4 % Xilano: 50,1 %
					ChCl:Imidazol (150 °C) Glucano: 85,5 % Xilano: 63 %
(A. Procentese et al. 2017)	ChCl:Glicerol	80-150 °C 3-16 h	Lechuga	Glucano: 28,02±0,07% Xilano: 22,14 ± 0,08%	Glucano: 51,6±0,16% Xilano: 10,1 ± 0,01%
(Zhu et al. 2021)	ChCl:Glicerol ChCl:Etilenglicol	80-120 °C 4 h	Mazorca de maíz	▽Lignina: 48,35 ± 0,75 % ▽Hemicelulosa: 59,19 ± 0,28 %	
(Fernandes et al. 2021)	ChCl:LA:TA	175 °C 1 h	Serrín de pino marítimo	-	Lignina: 89,4 ± 1,7 %
(Su et al. 2021)	ChCl:LA	130 °C 1,5 h	Serrín de álamo	Glucano: 46,9 % Xilano: 18,6 % Lignina: 28,3 %	Glucano: 67,9 % Xilano: 10,1 % Lignina: 14,5 %
(Procentese and Rehmann, 2018)	ChCl:Glicerol	60-150 °C 6 h 1:8, 1:16 y 1:32	CS	Glucano: 22,88±0,01% Xilano: 5,03 ± 0,01% Lignina: 34,02 ± 0,02%	Glucano: 33,3±0,16% Xilano: 2,59 ± 0,01% Lignina: 24,6 ± 0,9%
			Manzana	Glucano: 21,2±0,04% Xilano: 12,2 ± 0,01% Lignina: 16,8 ± 0,04%	Glucano: 34,2±0,01% Xilano: 6,5 ± 0,02% Lignina: 7,1 ± 0,01%
			Piel de patata	Glucano: 31,3 ± 0,05% Xilano: 6 ± 0,02% Lignina: 30 ± 0,02%	Glucano: 50 ± 0,02% Xilano: n.d. Lignina: 21,1 ± 0,01%
(A. Procentese et al. 2018)	ChCl:Glicerol ChCl:Etilenglicol	60-115-150 °C 3 h 1:8, 1:16 y 1:32	CS	Glucano: 17,5 ± 0,05% Xilano: 8 ± 0,01% Lignina: 27±0,02%	Glucano: 27 ± 0,03% Xilano: 0,5 ± 0,04% Lignina: 19,2 ± 0,01%
			Granos cervecería	Glucano: 16,8 ± 0,03% Xilano: 16,5 ± 0,02% Lignina: 20 ± 0,03%	Glucano: 24 ± 0,01% Xilano: 8,6 ± 0,02% Lignina: 10,8 ± 0,01%

A continuación, en las *figuras 23 y 24*, se encuentra una comparativa de los resultados de decrecimiento de lignina y de hemicelulosa en distintos estudios de CS.

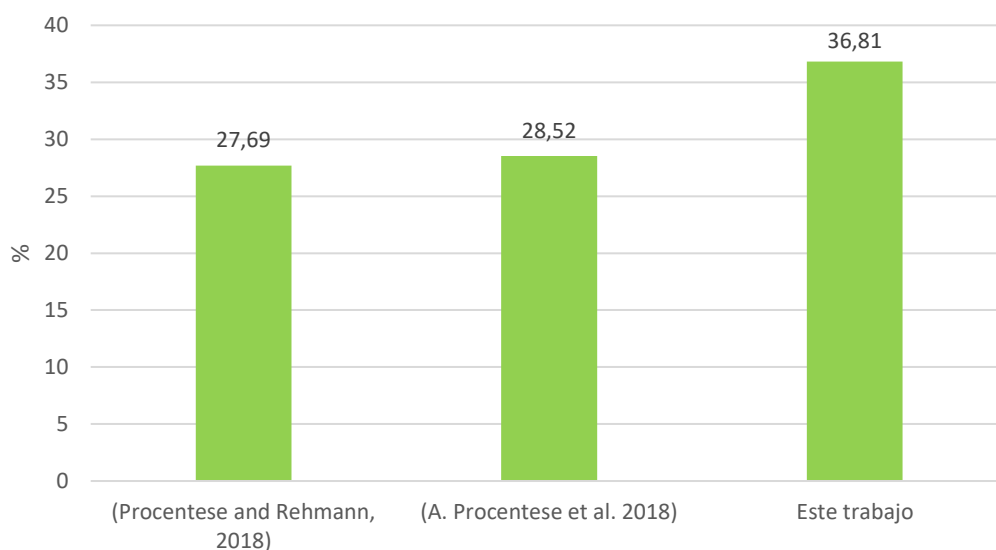


Figura 23. Comparativa decrementos de lignina en distintos estudios de CS.

En cuanto al decremento de **lignina**, se puede comprobar que la tasa de decrecimiento de los resultados obtenidos de la bibliografía con aproximadamente un 10 % más bajos que los resultados obtenidos experimentalmente. Esto puede deberse a dos motivos principalmente:

- La mezcla DES es diferente, en la bibliografía se utiliza una mezcla de ChCl:Glicerol y en el caso de este trabajo se ha utilizado una mezcla ChCl:OxA.
- La materia prima es diferente y, por lo tanto, puede ser que los resultados no sean iguales.

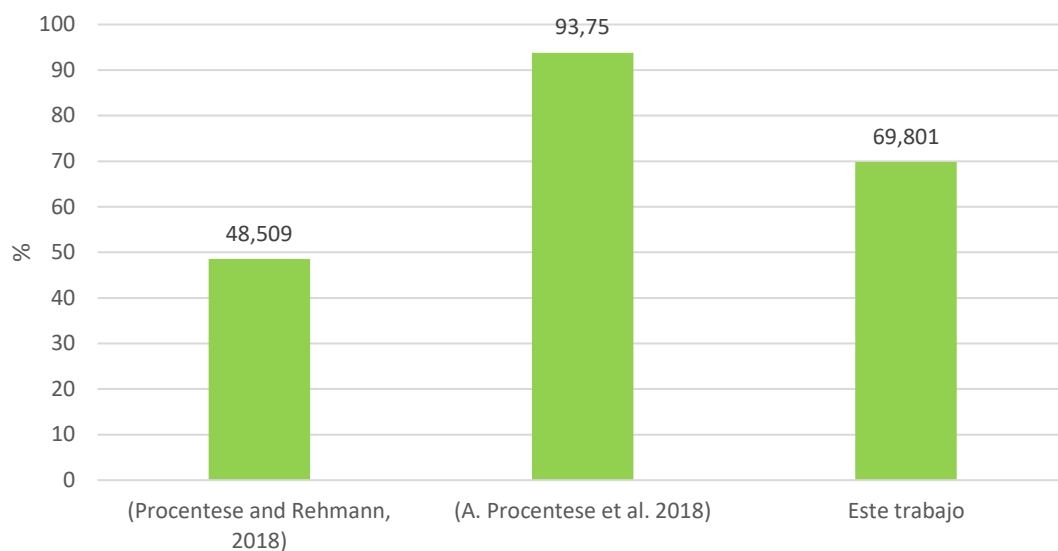


Figura 24. Comparativa decrementos de hemicelulosa en distintos estudios de CS.

En el caso de la **hemicelulosa** hay una diferencia más clara en cuanto a los decrementos obtenidos. Comparando los resultados bibliográficos con el obtenido en este trabajo, se encuentra dentro del rango de decremento de hemicelulosas. Estos resultados varían más que en caso del estudio de la lignina, pero puede ser por los mismos motivos que se han mencionado anteriormente.

Además, en este apartado se han comparado gráficamente los decrementos de lignina y de hemicelulosa de varias biomásas tratadas por otros autores con el CS estudiado en este trabajo. Estas comparativas se encuentran en las *figuras 25 y 26*.

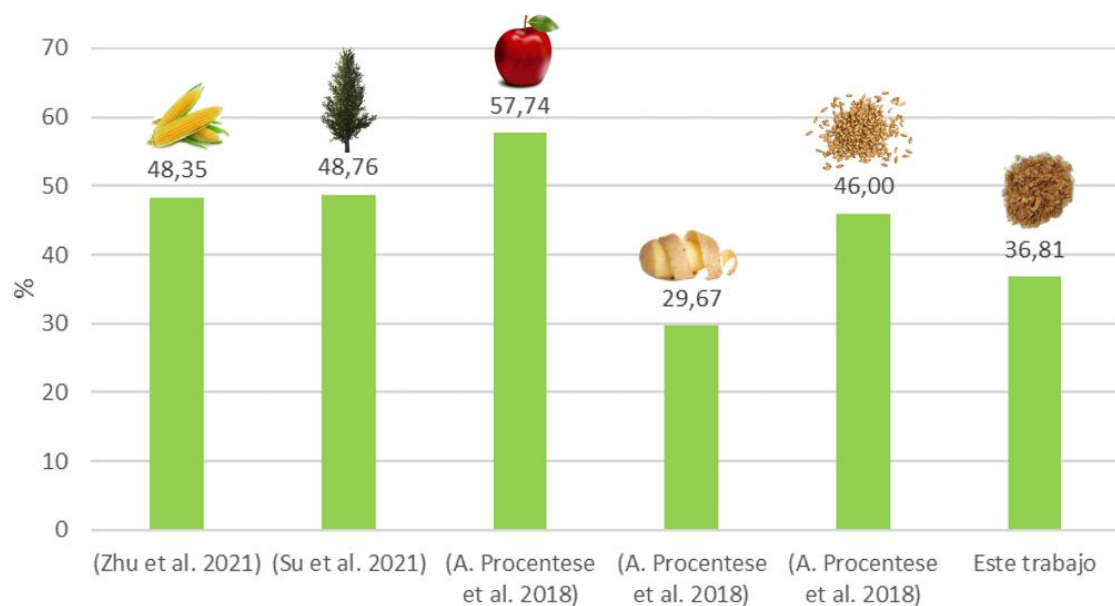


Figura 25. Comparativa decrementos de lignina en distintas biomosas.

Analizando la figura, se puede observar como el porcentaje de **deslignificación** obtenido experimental en este trabajo entra dentro del rango de decrementos de lignina encontrados en la bibliografía para distintas biomosas. La materia biomásica para la que se ha obtenido mayor deslignificación ha sido para la piel de manzana (57,74 %) y el que menos para la piel de patata con un 29,67 %. Como cada materia lignocelulósica es diferente y se utilizan distintas mezclas DES y condiciones de operación, sus rendimientos y deslignificación van a ser diferentes.

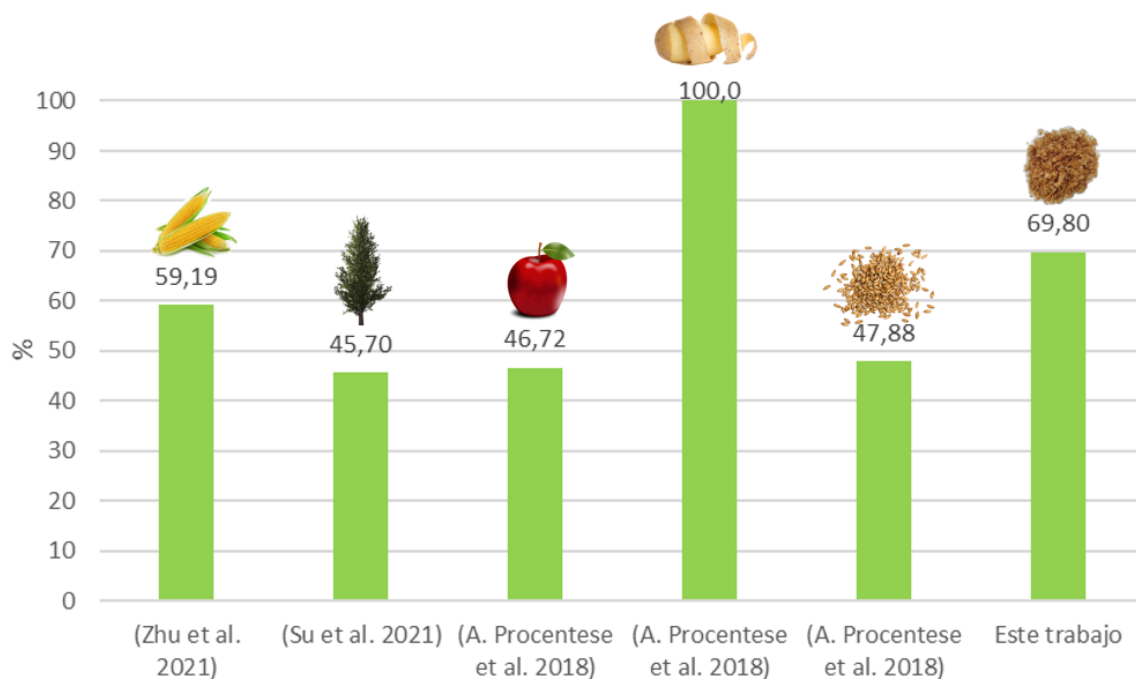


Figura 26. Comparativa decrementos de hemicelulosa en distintas biomasas.

Respecto a la comparativa de decrementos de **hemicelulosa**, el valor obtenido en este trabajo también entra dentro del rango de porcentajes obtenidos de la bibliografía. Cabe destacar que en el residuo de piel de patata se produjo una eliminación total de la hemicelulosa ya que no se detectó en los análisis realizados después del tratamiento con DES, a pesar de que con este residuo se había obtenido una deslignificación más baja.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo se ha abordado el problema medioambiental que genera la alta producción de café y su consumo cada vez más creciente. La gran cantidad de residuos que genera esta industria ha hecho necesario el estudio de una forma más limpia de tratar con ellos. El residuo de piel plateada del café obtenido tras su tostado es uno de los principales residuos de la industria cafetera en Europa y no existe actualmente un tratamiento, sino que acaba en los vertederos.

Este trabajo se ha dividido en varias partes. En primer lugar, se ha caracterizado la materia prima (CS) en función de sus macro componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina). A continuación, se ha estudiado la influencia de los tratamientos mediante un tratamiento novedoso con líquidos eutécticos profundos (DES) a diferentes condiciones de temperatura y tiempo para encontrar las condiciones que eliminan mayor porcentaje de lignina y hemicelulosa y mejorar el aprovechamiento de la celulosa contenida en la piel plateada de café. Por último, se ha realizado una búsqueda bibliográfica y una comparativa de resultados obtenidos por otros autores con otros tipos de materia lignocelulósica. Las conclusiones obtenidas para estos apartados han sido:

- Los resultados obtenidos en la caracterización han sido: 17,59 % de celulosa, 28,15 % de hemicelulosa y 33,01 % de lignina.
- Los líquidos eutécticos profundos (DES) son una opción más limpia que los pretratamientos convencionales y consiguen una tasa de deslignificación y eliminación de la hemicelulosa muy altos. Esto permite aprovechar la celulosa de estos residuos y evitar su deposición en vertederos con todos los problemas ambientales que ocasionaban debido al carácter contaminante de algunos de sus componentes (cafeína, taninos y polifenoles).
- La mezcla DES que consigue un porcentaje de decrecimiento mayor de lignina y hemicelulosa es con cloruro de colina y ácido oxálico (ChCl:OxA) para casi todos los experimentos realizados, por tanto, se puede concluir que este DES tiene más capacidad como disolvente que el cloruro de colina y ácido láctico (ChCl:LA).
- No se ha observado una mayor influencia en ninguna de las dos variables estudiadas, tiempo y temperatura, necesitándose un estudio posterior para su optimización.

- El mejor tratamiento se corresponde con el experimento de 5 horas a una temperatura de 120 °C. A estas condiciones se obtienen porcentajes de decrecimiento mayores en la mayoría de los casos. Para ChCl:LA, los resultados son $21,78 \pm 0,24$ % de deslignificación y $24,89 \pm 0,47$ % de eliminación de hemicelulosa. Para la mezcla ChCl:OxA los resultados obtenidos fueron $45,00 \pm 1,83$ y $69,80 \pm 2,56$ % de deslignificación y eliminación de hemicelulosa respectivamente.
- Se ha demostrado que los DES son útiles para tratar una gran cantidad de residuos de biomasa lignocelulósica. Se observaron decrementos de lignina que varían entre un 29,67 % y 57,74 %; y decrementos de hemicelulosa entre 45,69 y 100,0 %. El tratamiento planteado en este trabajo consiguió una deslignificación del 36,81 % y de eliminación de hemicelulosa del 69,80 % los cuales entran dentro de los rangos encontrados en bibliografía para otras fuentes biomásicas. Además, cabe destacar que solo existen unas pocas referencias bibliográficas del uso de líquidos eutécticos profundos para la piel plateada del café.
- Se recomienda el uso de DES como tratamiento de residuos de café para su valorización con el objetivo de mejorar las posibilidades en zonas rurales y vulnerables, así como de pequeñas empresas que utilizan esta materia prima.

Como trabajo futuro, es importante seguir estudiado las mejores condiciones de tratamiento de la materia y poder así trasladar esto a un proceso industrial a gran escala y poder implementar un modelo de economía circular en el que se de una nueva vida a los residuos.

6. REFERENCIAS

- Arce, Carlos, Tamara Llano, Sara González, and Alberto Coz. 2020. "Use of Green Solvents as Pre-Treatment of Dissolving Pulp to Decrease CS₂ Consumption from Viscose Production." *Cellulose* 27(17): 10313–25. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03465-3>.
- Ballesteros, Lina F., José A. Teixeira, and Solange I. Mussatto. 2014. "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin." *Food and Bioprocess Technology* 7(12): 3493–3503.
- Barbero-López, Aitor et al. 2020. "Revalorization of Coffee Silverskin as a Potential Feedstock for Antifungal Chemicals in Wood Preservation." *International Biodeterioration and Biodegradation* 152(January): 105011. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105011>.
- Bárcena Gato, Víctor. 2019. "Caracterización Química y Vías de Valorización de Residuos Del Café." TFG. Universidad de Cantabria.
- Borrelli, Rosa Cinzia et al. 2004. "Characterization of a New Potential Functional Ingredient: Coffee Silverskin." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(5): 1338–43.
- Costa, Anabela S.G. et al. 2018. "Nutritional, Chemical and Antioxidant/pro-Oxidant Profiles of Silverskin, a Coffee Roasting by-Product." *Food Chemistry* 267: 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.106>.
- Cruz, Noemi et al. 2018. "THM Densification of Wood." *BioResources* 13(2): 2268–82.
- Danielewicz, Dariusz et al. 2015. "Selected Grass Plants as Biomass Fuels and Raw Materials for Papermaking, Part II. Pulp and Paper Properties." *BioResources* 10(4): 8552–64.
- Fernandes, Catarina et al. 2021. "New Deep Eutectic Solvent Assisted Extraction of Highly Pure Lignin from Maritime Pine Sawdust (*Pinus Pinaster* Ait.)." *International Journal of Biological Macromolecules* 177: 294–305.
- Haykiri-Acma, H., S. Yaman, M. Alkan, and S. Kucukbayrak. 2014. "Mineralogical Characterization of Chemically Isolated Ingredients from Biomass." *Energy*

- Conversion and Management* 77: 221–26.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.024>.
- International Coffee Organization. 2019. “Crop Year Production by Country.” *International Coffee Organization* 53(9): 1689–99.
- Lee, Cornelius Basil Tien Loong et al. 2021. “Nonsevere Furfural Production Using Ultrasonicated Oil Palm Fronds and Aqueous Choline Chloride-Oxalic Acid.” *Industrial Crops and Products* 166(July 2020): 113397.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113397>.
- Li, Linnan et al. 2021. “Development and Applications of Deep Eutectic Solvent Derived Functional Materials in Chromatographic Separation.” *Journal of Separation Science* 44(6): 1098–1121.
- Li, Wen-Xin et al. 2021. “Insights into Bamboo Delignification with Acidic Deep Eutectic Solvents Pretreatment for Enhanced Lignin Fractionation and Valorization.” *Industrial Crops and Products* 170(June): 113692.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113692>.
- Llano, Tamara et al. 2018. “Eco-Friendly TCF Bleaching.” *BioResources* 13(3): 6642–62.
www.geruc.es.
- Marcelo, E, Estructura Y Aplicaciones, Métodos D E Despolimerización, and Para La. 2013. 4 Avances en Ciencias e Ingeniería *Lignin, Structure and Applications Depolymerization Methods for Obtaining Aromatic Derivatives of Industrial Interest*.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 2019. *INFORME DEL CONSUMO ALIMENTARIO EN ESPAÑA*.
- Mussatto, S.I., E.M.S. Machado, S. Martins, and J. A. Teixeira. 2011. “Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues.” *Food and Bioprocess Technology* 4(5): 661–72.
- Mussatto, Solange I., Livia M. Carneiro, et al. 2011. “A Study on Chemical Constituents and Sugars Extraction from Spent Coffee Grounds.” *Carbohydrate Polymers* 83(2): 368–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.063>.

- Mussatto, Solange I., Ercília M.S. Machado, Livia M. Carneiro, and José A. Teixeira. 2012. "Sugars Metabolism and Ethanol Production by Different Yeast Strains from Coffee Industry Wastes Hydrolysates." *Applied Energy* 92: 763–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.020>.
- Mussatto, Solange I., Ercília M.S. Machado, Silvia Martins, and J. A. Teixeira. 2011. "Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues." *Food and Bioprocess Technology* 4(5): 661–72.
- Pereira, André Prates, Timothy J. Woodman, Paraj Brahmabhatt, and Christopher J. Chuck. 2019. "The Optimized Production of 5-(Hydroxymethyl)Furfural and Related Products from Spent Coffee Grounds." *Applied Sciences (Switzerland)* 9(16).
- Procentese, A. et al. 2015. "Deep Eutectic Solvent Pretreatment and Subsequent Saccharification of Corncob." *Bioresource Technology* 192: 31–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.053>.
- . 2017. "Low-Energy Biomass Pretreatment with Deep Eutectic Solvents for Bio-Butanol Production." *Bioresource Technology* 243: 464–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.143>.
- . 2018. "Deep Eutectic Solvents Pretreatment of Agro-Industrial Food Waste." *Biotechnology for Biofuels* 11(1): 1–12. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1034-y>.
- Procentese, Alessandra, and Lars Rehmann. 2018. "Fermentable Sugar Production from a Coffee Processing By-Product after Deep Eutectic Solvent Pretreatment." *Bioresource Technology Reports* 4(October): 174–80. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.10.012>.
- Ramos-Andrés, M., Cristina Andrés-Iglesias, and Juan García-Serna. 2019. "Production of Molecular Weight Fractionated Hemicelluloses Hydrolyzates from Spent Coffee Grounds Combining Hydrothermal Extraction and a Multistep Ultrafiltration/Diafiltration." *Bioresource Technology* 292(July): 121940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121940>.
- San Martin, D. et al. 2021. "Spent Coffee Ground as Second-Generation Feedstuff for Dairy Cattle." *Biomass Conversion and Biorefinery* 11(2): 589–99.

- Santos Terán, Jorge. 2017. "Trabajo Fin de Máster Formación de Fertilizante Basado En Estruvita a Partir de Orina Humana Separada En Origen (Struvite-Based Fertilizer Formation from Contenido."
- Shen, Xiao Jun et al. 2019. "Facile Fractionation of Lignocelluloses by Biomass-Derived Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment for Cellulose Enzymatic Hydrolysis and Lignin Valorization." *Green Chemistry* 21(2): 275–83.
- Smith, Emma L., Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder. 2014. "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications." *Chemical Reviews* 114(21): 11060–82.
- Su, Yan, Caoxing Huang, Chenhuan Lai, and Qiang Yong. 2021. "Green Solvent Pretreatment for Enhanced Production of Sugars and Antioxidative Lignin from Poplar." *Bioresource Technology* 321(October 2020): 124471. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124471>.
- Wahab, Razak et al. 2013. "Chemical Composition of Four Cultivated Tropical Bamboo in Genus Gigantochloa." *Journal of Agricultural Science* 5(8).
- Zhu, Yuan et al. 2021. "Comparison of Corn Stover Pretreatments with Lewis Acid Catalyzed Choline Chloride, Glycerol and Choline Chloride-Glycerol Deep Eutectic Solvent." *Polymers* 13(7).